

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 244

26. Juli 1940

Heft 3, S. 225—336

Beiträge zur Kenntnis der Systeme $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}$

III. Wolframtrioxyd-Hydrate

Von ERICH BUCHHOLZ

Mit 8 Abbildungen im Text

1. Literatur

In der umfangreichen Literatur über das System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾²⁾ werden eine große Anzahl von Verbindungen beschrieben, von denen einer strengen Prüfung mit den Mitteln der modernen physikalischen Chemie nur zwei, nämlich die „gelbe Wolframsäure“ $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und das Hydrat $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die sogenannte „weiße Wolframsäure“ standgehalten haben.

Dabei sind die Meinungen darüber, ob das weiße 2-Hydrat wirklich eine definierte Verbindung ist, zur Zeit noch durchaus geteilt.

Schon die ältesten Veröffentlichungen von A. RICHE³⁾, V. FORCHER⁴⁾, C. D. BRAUN⁵⁾ und anderen besagen, daß durch Mineralsäuren aus Ammonium- oder Alkaliwolframatlösungen in der Kälte ein weißes gallertartiges Produkt der Zusammensetzung $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und in der Hitze ein gelbes, sehr dichtes Hydrat $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ gefällt wird. G. TSCHERMAK⁶⁾ findet bei der Entwässerung über Schwefelsäure ebenfalls diese beiden Standardhydrate, deren kristalline Struktur später von H. C. BURGER⁷⁾ auf röntgenographischem Wege nachgewiesen und von A. M. MORLEY⁸⁾, sowie von M. J. KONOPLEW und Mitarbeitern⁹⁾ bestätigt worden ist. Während BURGER in der weißen

¹⁾ Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl. (1933) Nr. 54.

²⁾ R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. IX (1937), „Hydroxyde und Oxydhydrate“ S. 279 ff.

³⁾ A. RICHE, Ann. Chim. Phys. (3) 50 (1857), 42.

⁴⁾ V. FORCHER, Ber. Wien. Akad. 44, II (1861), 160.

⁵⁾ C. D. BRAUN, J. prakt. Chem. 91 (1864), 39.

⁶⁾ G. TSCHERMAK, Monatsh. 33 (1912), 1132.

⁷⁾ H. C. BURGER, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1922), 240.

⁸⁾ A. M. MORLEY, J. chem. Soc. [London] 1930, II, 1987.

⁹⁾ M. J. KONOPLEW, W. A. KARGIN, A. I. RABINOWITSCH, Chem. J. Ser. W. J. physic. Chem. 4 (1933), 627.

Wolframsäure eine chemische Verbindung H_4WO_5 mit eigenem Kristallbau sieht, faßt MORLEY das von ihm als kristallines blaß-zitronengelbes Pulver beschriebene 2-Hydrat als $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf, welches 1 H_2O adsorbiert oder in fester Lösung enthält und bei der Dehydratation abgibt.

HÜTTIG und KURRE¹⁾ sehen auf Grund ihrer durch isobaren Abbau gewonnenen Diagramme in der weißen Säure eine reine Adsorptionsverbindung ohne eigenes thermodynamisches Existenzgebiet. J. A. M. VAN LIEMPT²⁾ schließt sich ebenfalls dieser Auffassung an und kommt auf Grund seines Studiums der Fällungsbedingungen zu dem Ergebnis, daß bei der Umsetzung von Na_2WO_4 -Lösungen mit Mineralsäuren stets ein Gemisch von weißer und gelber Wolframsäure, also ein Gemisch von Adsorptionsverbindungen mit der definierten Verbindung $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Die Entstehung der letzteren wird durch Erhöhung der Konzentration und des Säureüberschusses begünstigt, während der Einfluß der Temperatur gering(!) ist.

Nach C. D. BRAUN³⁾ gehen sowohl die weißen Hydrate wie die gelbe Wolframsäure bei 100—110° in ein ebenfalls gelbes Hydrat der Formel $2 \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Ein hell zitronengelbes Hydrat der gleichen Zusammensetzung mit einem Stich ins Grünliche beschreibt E. ZETTNOW⁴⁾. Dieses mit konzentrierter H_2SO_4 gefällte und bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzte, gewaschene und bei 50° getrocknete Produkt soll bei 120—130° in die Verbindung $3 \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und bei 200° in die Verbindung $4 \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergehen.

Nach R. SALZMANN⁵⁾ enthalten die in der Hitze und Kälte aus Na_2WO_4 -Lösungen mit HCl unter Zusatz von HNO_3 gefällten Hydrate mehr Wasser als der Zusammensetzung $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ entspricht; bei 60° gehen beide in $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und bei 100° in $2 \text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ über. Über H_2SO_4 soll die heiß gefällte Wolframsäure nach sehr langer Zeit einen Gleichgewichtszustand bei der Zusammensetzung $8 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, die kalt gefällte bei der Zusammensetzung $5 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erreichen.

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. A. KURRE, Z. anorg. allg. Chem. **122** (1922), 44; **126** (1923), 170.

²⁾ J. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923), 217.

³⁾ C. D. BRAUN, J. prakt. Chem. **91** (1864), 39.

⁴⁾ E. ZETTNOW, Pogg. Ann. **130** (1867), 49.

⁵⁾ R. SALZMANN, Diss. Berlin T. H. 1921.

2. Entstehungsbedingungen

Aus den klaren, salzsäurefreien wäßrigen Lösungen der Polywolframsäure, die man durch Umsetzung von Silberwolframat mit Salzsäure und Ultrafiltration des Reaktionsgemisches erhält¹⁾, scheidet sich im Laufe der Zeit bei Zimmertemperatur ein unlösliches, kristallines grünes WO_3 -Hydrat aus. HCl-Zusatz beschleunigt die Ausscheidung von festen Hydraten, deren Farbe und Beschaffenheit von der Temperatur und der Menge der zugesetzten Salzsäure abhängig ist.

In den folgenden Versuchen wurden die Fällungsbedingungen systematisch untersucht:

1,4046 g Silberwolframat wurden quantitativ in 300 cm³ Wasser mit 6 cm³ n-HCl umgesetzt, 2 Stunden gerührt und ultrafiltriert. Das Ultrafiltrat enthielt 1,42 g WO_3 /Liter = 0,0061 Mol WO_3 /Liter.

Je 30 cm³ des klaren Ultrafiltrates wurden in der in Tabelle 1 angegebenen Weise mit HCl angesäuert und je ein Drittel davon bei 0°, 20° und 100° sich selbst überlassen. Für die Beobachtung bei 100° wurden die einzelnen Proben in Ampullen aus Jenaer Glas eingeschmolzen.

Tabelle 1

Nr.	cm ³ Ultrafiltrat	+ cm ³ HCl		= cm ³ HCl/Liter		= HCl-Normalität etwa
		n	10 n	n	10 n	
1	30	0		0		0
2	30	0,3		10		0,01
3	30	0,6		20		0,02
4	30	1,2		40		0,04
5	30	3,0		100		0,1
6	30		0,6		20	0,2
7	30		1,2		40	0,4
8	30		3,0		100	1,0

Die drei Versuchsreihen zu je 8 Stufen ergeben das in Tabelle 2 vereinigte Bild.

Bei 20° kristallisiert aus salzsäurefreien (1) bzw. ganz schwach salzsauren (2) Lösungen nach einigen Tagen ein grünes Hydrat aus (seidiger Glanz beim Umschütteln!). Aus stärker sauren Lösungen fallen nach 12—24 Stunden weiße Niederschläge, die sich im Laufe der Zeit grün färben. Die Endfarbe ist in den mittleren Säurestufen (3—5) dunkler als in den stark salzsauren Lösungen (6—8).

Wie im Dunkeln ausgeführte Parallelversuche zeigen, ist das Licht ohne Einfluß auf diese Verfärbungen.

¹⁾ E. BUCHHOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 149.

Bei 0° vollziehen sich die Ausscheidungen und Umwandlungen der Hydrate — stark verzögert — in der gleichen Weise wie bei Zimmertemperatur.

Tabelle 2
Wolframtrioxyd-Hydrate

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
HCl-Konz.	0	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4	1,0
Zeit	Temperatur 0°							
10 Min.	1—8 klar							
6 Std.	1—8 klar							
12 „	klar	klar	opaleszent	3 → 5	weiße Trübung 6 → 8			
24 „	klar	klar	opal.	weißer Niederschlag 4 → 8				
4 Tage	klar	weißer Niederschlag 2 → 8						
8 „	grün kr.	weißer Niederschlag 2 → 7					8 hauchgrün	
14 „	grün	weißer Niederschlag 2 → 7					8 deutlich grün	
2 Mon.	grün	Verfärbung nach grün			5—8 hellgrüner Nd.			
12 „	1—8 grüner Niederschlag							
Zeit	Temperatur 20°							
10 Min.	1—8 klar							
2 Std.	1—4 klar		opaleszent 5 → 8					
12 „	klar	opaleszent	weiße Trübung 4 → 8					
24 „	klar	opaleszent	weißer Niederschlag 3 → 8					
4 Tage	grün kr.	weißer Nd. 2 → 5				6—8 schw. Grünfärbung		
8 „	grün kr. Nd.	weißer Nd.		Nd. deutlich grün 5 → 8				
14 „	grün kr. Nd.	Nd. grün (Glaswand weiß)					Nd. hellgrün	
2 Mon.	grün kr. Nd.	grün	grün	grün	grün heller 6 → 8			
12 „	Nd. grün kr.	dunkelgrün			hellgrün			
Zeit	Temperatur 100°							
10 Min.	1—6 klar				opal. trüb grün			
15 „	1—6 klar				opal. trüb gelb			
30 „	1—4 klar				opal. 5 → 6		gelbe Trübung	
12 Std.	Nd. weiß	weiß	weiß	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
24 „	und wenig gelb	(Glasw. gelb)	weiß	(Glasw. weiß)	gelb	gelb	gelb	gelb
4 Tage	weiß/ gelb	weiß	weiß/ gelb	weiß	grüngelb/ weiß	6—8 sattgelb		
14 „	weiß	weiß	weiß	weiß	grüngelb	6—8 hellgrüngelb		
2 Mon.	1—4 rein weiß				schw. grün	6—8 hellgrüngelb		
12 „	1—4 rein weiß				hauchgrün	6—8 hellgrüngelb		
(Färbung beim Abkühlen noch blasser!)								

→ = Richtung der Zunahme; kr. = kristallin; Nd. = Niederschlag

Bei 100° fallen nach wenigen Stunden aus mittleren Säurestufen rein weiße, aus stark sauren Lösungen sattgelbe und aus salzsäurefreien bzw. sehr schwach angesäuerten Lösungen Gemische von einer feindispersen weißen und einer dichten gelben Komponente aus. Im Laufe der Zeit nimmt das gelbe Hydrat eine schwach gelbgrüne Farbe an, welche beim Abkühlen noch mehr verblaßt.

Nach diesem äußeren Eindruck sind also 4 Haupttypen zu unterscheiden:

1. Ein grünes, kristallisiertes Hydrat (20°),
2. ein gelbes Hydrat (100°),
3. ein stabiles weißes Hydrat (100°),
4. eine instabile weiße Modifikation ($0-20^\circ$).

Hierzu kommen noch:

5. Ein blaß-grüngelbes Umwandlungsprodukt des bei 100° entstehenden gelben Hydrates,
6. eine bei 20° in mittleren HCl-Stufen sich bildende dunkelgrüne und
7. eine bei 20° aus stark salzsauren Lösungen ausfallende feindisperse hellgrüne Modifikation.

Die verschiedenen Hydrate wurden durch isothermen Abbau, Analysen und Röntgenaufnahmen näher untersucht und bestimmt.

3. Isotherme Trocknung im Tensimeter

(Aufnahme von Dampfspannungs-Isothermen)

Zur Feststellung des chemisch gebundenen Wassers wurden die feuchten Hydrate im Vakuum bei konstanter Temperatur getrocknet und während dieses Vorganges die Wasserdampfspannung verfolgt. In dem Augenblick, in dem das äußerlich anhaftende Wasser entfernt ist, muß unter diesen Umständen beim Vorliegen definierter Hydrate der Dampfdruck sich sprunghaft vermindern. Das dann in der festen Phase analytisch noch nachweisbare Wasser ist als chemisch gebunden anzusehen.

Die Aufnahme der Druckkonzentrationsdiagramme wurde nach der von B. GUSTAV¹⁾ zuerst angewendeten und von W. BACHMANN und L. MAIER²⁾, P. A. THIESSEN und O. KOERNER³⁾ und anderen ausgebauten Methode der portionsweisen Entwässerung vorgenommen. Die dazu benutzte Apparatur lehnt sich an das von G. F. HÜTTIG und seinen Mitarbeitern⁴⁾ entwickelte „Tensi-Eudiometer“ (vgl. u. a. auch H. MENZEL und L. SIEG⁵⁾) an und ist in Abb. 1, 2 und 3 wiedergegeben.

¹⁾ BROR GUSTAV, Kolloid-Beih. 15 (1922), 241.

²⁾ W. BACHMANN u. L. MAIER, Z. anorg. allg. Chem. 168 (1927), 66.

³⁾ P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. allg. Chem. 180 (1929), 69.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920), 161; 121 (1922), 245 usw.

⁵⁾ H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 283.

Das Abbaukölbchen A steht über den Schliff S_4 und den Hahn H_4 mit dem Manometer M in Verbindung. VG ist ein mittels des Normalschliffes S_2 auswechselbares Volumengefäß. Die Verbindung mit der Hochvakuumpumpe stellt der Hahn H_1 her. Die ganze Apparatur hängt in einem doppelwandigen Luftthermostaten, der durch die mit 220 Volt gespeiste Kohlenfadenlampe L geheizt wird. Durch das Relais R wird in der üblichen Weise über das einstellbare Kontaktthermometer T der Heizstrom selbsttätig ein-

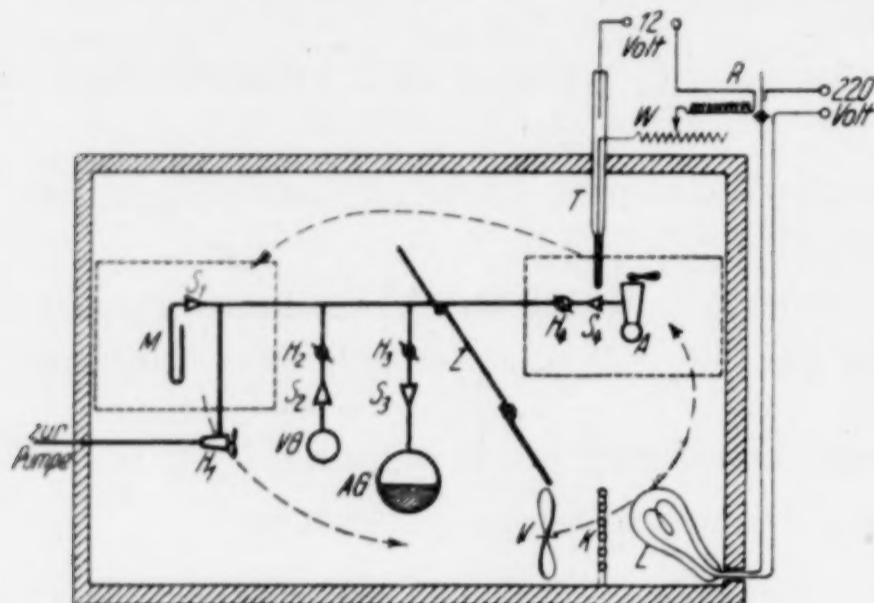


Abb. 1

Thermostat mit Tensimeter

und ausgeschaltet. Z ist eine mit einer Klappe versehene Zwischenwand des Thermostaten, welche den durch den Ventilator V erregten Luftstrom in die Richtung der Pfeile zwingt, K ist eine Kühlschlange, welche bei hohen Außentemperaturen an die Wasserleitung angeschlossen wird. Hinter dem Manometer befindet sich eine erleuchtete

Millimeterskala, welche durch ein Fernrohr auf $\frac{1}{10}$ mm genau abgelesen werden kann. Ablesung, Füllung und die Handhabung der Hähne geschieht durch zwei gestrichelt angedeutete (Abb. 1) Glasschiebefenster in der Vorderwand und die in der Zwischenwand angebrachte Klappe.

Abb. 3 zeigt das Abbaukölbchen in $\frac{3}{4}$ der natürlichen Größe. Die Substanz befindet sich in einem von der Firma Heraeus/Hanau hergestellten, nach unten ausgebauchten, mit einer übergreifenden Kappe bedeckten Mikroplatintiegel.

Nach Einbringung des noch feuchten Niederschlages wurde das Abbaukölbchen evakuiert, gewogen und an das Tensimeter angeschlossen. Die Entwässerung ging so vor sich, daß bei geschlossenem Abbaukölbchen und geöffnetem Hahn H_4 evakuiert, dann H_1 und H_3 geschlossen, A geöffnet und solange gewartet wurde, bis der bei M abgelesene Wasserdampfdruck konstant geworden war. Dann wurde nach Schließen von H_4 und Öffnen von H_3 die abgegebene Portion Wasserdampf von der im Absorp-

tionsgefäß *AG* befindlichen konzentrierten Schwefelsäure absorbiert und der ganze Vorgang solange wiederholt, bis der Druck auf den Wert Null gesunken war.

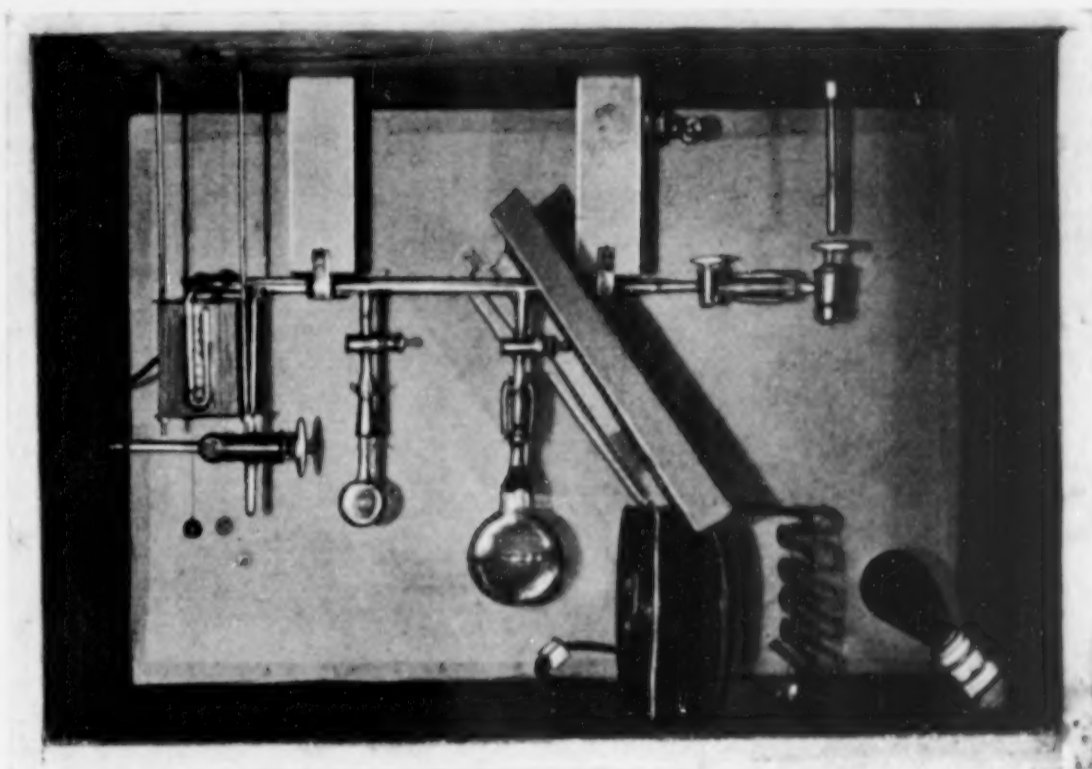


Abb. 2. Tensimeter

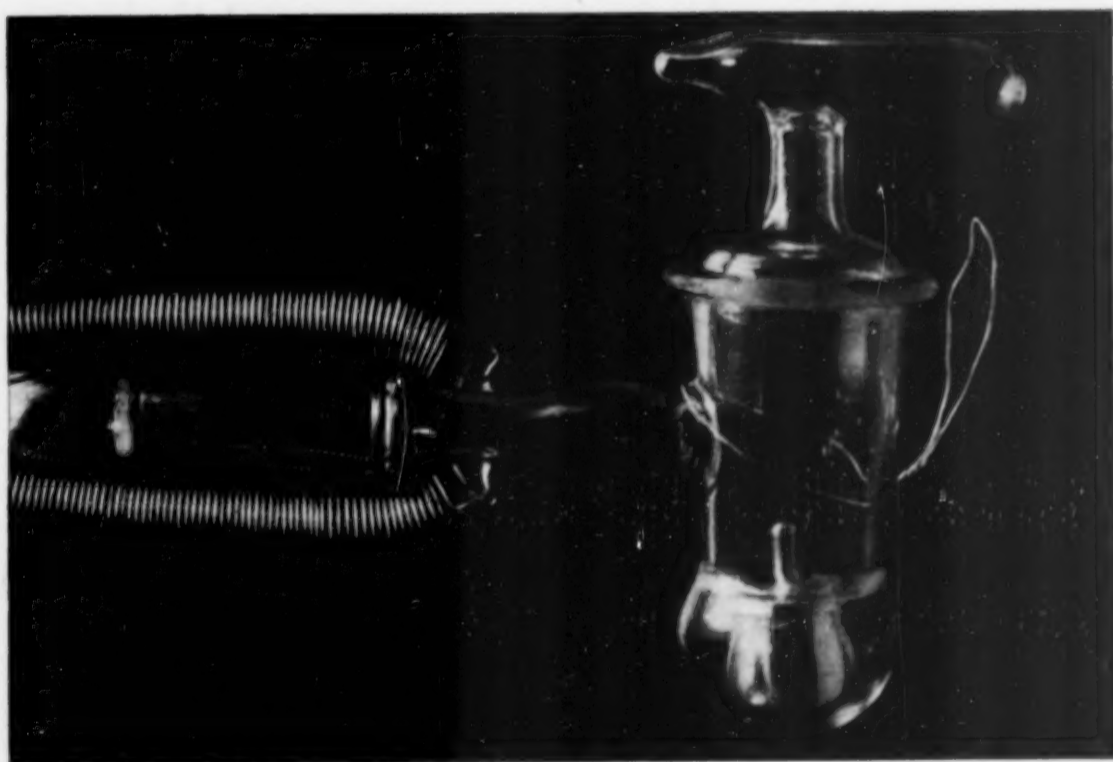


Abb. 3. Abbaukölbchen in $\frac{3}{4}$ der natürlichen Größe

Der Gewichtsverlust wurde von Zeit zu Zeit durch Wägung des Abbaukölbchens ermittelt, nachdem der Kernschliff S_4 durch Abwischen mit Benzol und Chloroform sorgfältig von Dichtungsfett befreit worden war.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Platintiegel gewogen, durch Glühen und nochmalige Wägung das WO_3 bestimmt und die zu den abgelesenen Dampfdrücken gehörigen Wassergehalte rückwärts aus den Gewichts differenzen berechnet.

Untersuchung der vier Haupttypen (vgl. S. 229)

Tabelle 3 gibt die Trocknung des grünen (Type 1) und des gelben (Type 2) Hydrates, Tabelle 4 die der beiden weißen Typen

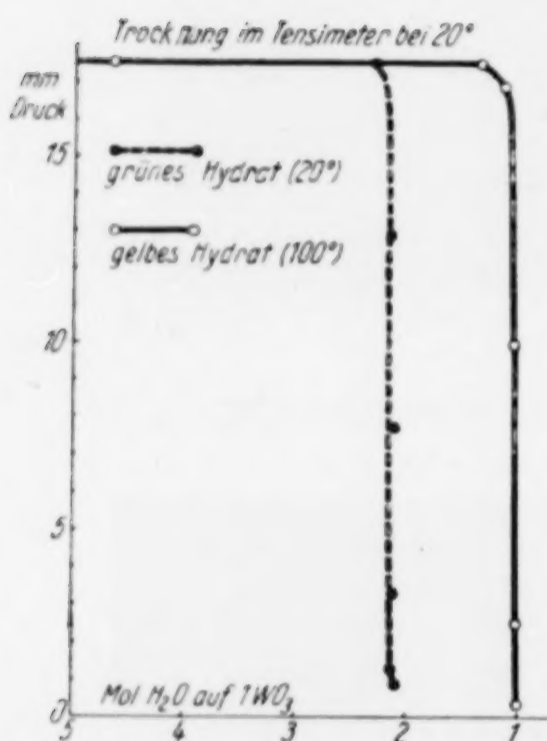


Abb. 4. Dampfspannungsisothermen des grünen und gelben Hydrates

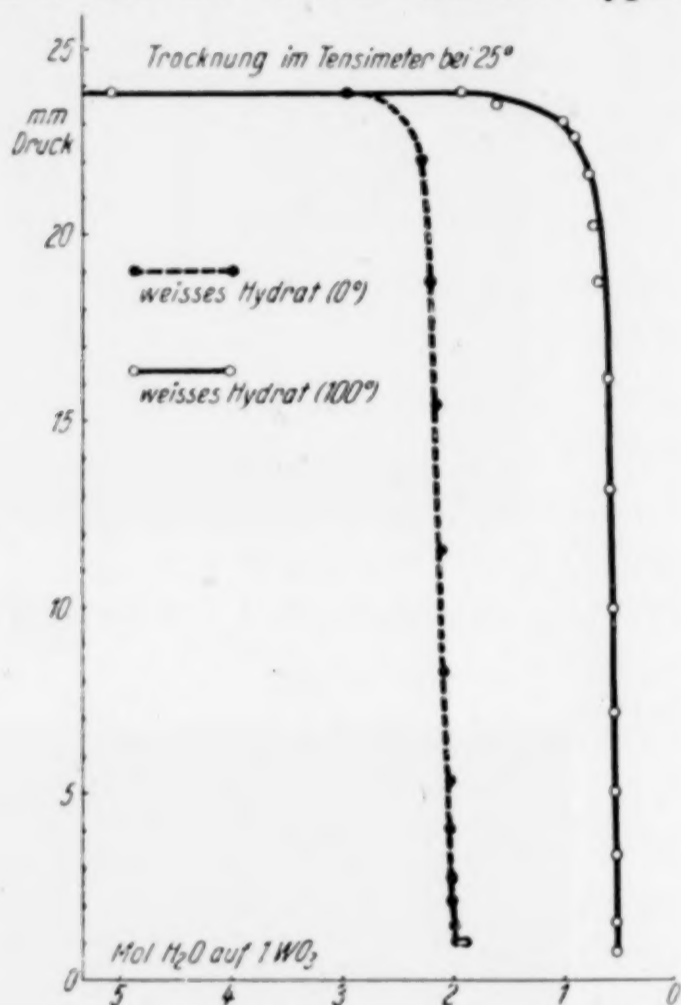


Abb. 5. Dampfspannungsisothermen der weißen Hydrate

(3 und 4) wieder. Den Verlauf der dazugehörigen Dampfspannungsisothermen zeigen die Abb. 4 und 5.

Die vier Haupttypen sind hiernach definierte Hydrate folgender Zusammensetzung:

1. grün (20°) $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
2. gelb (100°) $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$
3. weiß (100°) $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$)
4. weiß (0°) $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die weiße instabile Modifikation 4. hatte sich während des Versuches grün gefärbt und war offenbar in die Type 1 übergegangen. Im Hochvakuum über Schwefelsäure gab die Substanz noch 1 Mol Wasser ab.

Tabelle 3

Trocknung des grünen Hydrates (20°) und des gelben Hydrates (100°)
im Tensimeter bei 20°

Grün (20°)			Gelb (100°)		
Wägung	Mol H_2O auf 1 WO_3	bei mm Druck	Wägung	Mol H_2O auf 1 WO_3	bei mm Druck
1	8	17,5	1	4,65	17,5
2	2,30	17,5	2	1,36	17,5
3	2,16	12,9	3	1,15	16,8
4	2,12	7,7	4	1,05	10,0
5	2,12	3,3	5	1,01	2,5
6	2,13	1,3	6	1,00	0,4
7	2,09	0,9			

Tabelle 4

Trocknung des weißen Hydrates (0°) und des weißen Hydrates (100°)
im Tensimeter bei 25°

Weiß (0°)			Weiß (100°)		
Wägung	Mol H_2O auf 1 WO_3	bei mm Druck	Wägung	Mol H_2O auf 1 WO_3	bei mm Druck
1	8,70	23,8	1	6,00	23,8
2	2,95	23,8	2	5,07	23,8
3	2,28	22,0	3	1,93	23,8
4	2,20	18,7	4	1,61	23,5
5	2,15	15,4	5	1,01	23,0
6	2,11	11,5	6	0,91	22,6
7	2,08	8,2	7	0,78	21,6
8	2,03	5,3	8	0,73	20,2
9	2,03	4,0	9	0,68	18,7
10	2,02	2,7	10	0,61	16,1
11	2,02	2,1	11	0,59	13,1
12	1,99	1,4	12	0,57	9,9
13	1,97	1,0	13	0,56	7,1
14	1,92	1,0	14	0,55	5,0
			15	0,54	3,3
			16	0,54	1,5
			17	0,53	0,7

Im Hochvakuum über Schwefelsäure:

nach 14 Tagen konstant:			nach 24 Stunden konstant:		
15	1,07	0,0	18	0,50	0,0
			Auf 105° erhitzt:		
			nach 4 Tagen konstant:		
			19	0,48	

4. Analysen

Die oben beschriebenen 7 Typen (S. 229) wurden teils an der Luft, teils nach dem von R. WILLSTÄTTER und H. KRAUT¹⁾ angegebenen Verfahren der Wasserverdrängung durch Aceton getrocknet und analysiert. (Die neben der Fällungstemperatur stehende Nummer gibt die bei der Ausscheidung des Hydrates herrschende Säurestufe gemäß Tabelle 2 an.)

Type 1

Grün, kristallin (20° Nr. 0)

Präparat A 24 Stunden an der Luft getrocknet:

$$0,1628 \text{ g} = \begin{cases} 0,1397 \text{ g } \text{WO}_3 \\ 0,0231 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

Zusammensetzung: $1 \text{ WO}_3 \cdot 2,13 \text{ H}_2\text{O}$. (Röntgenbild 1).

Präparat B mit Aceton dekantiert und gewaschen, im Hochvakuum-Exsikkator ohne Trocknungsmittel mehrmals abgepumpt:

Tabelle 5

Stunden Hochvakuum	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0	0,1720	0,0247	$1 \text{ WO}_3 \cdot 2,16 \text{ H}_2\text{O}$
19	0,1711	0,0238	2,08
24	0,1708	0,0235	2,06
40	0,1703	0,0230	2,01
96	0,1698	0,0225	1,97
144	0,1694	0,0221	1,93

Geglüht: $0,1473 \text{ g } \text{WO}_3$. $1 \text{ H}_2\text{O} = 0,01143 \text{ g}$

Wenn die Substanz die Zusammensetzung $1 \text{ WO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ erreicht hat, wird die weitere Wasserabgabe deutlich langsamer.

Präparat C mit Aceton dekantiert und gewaschen, nach 24 Stunden Hochvakuum auf 105° erhitzt:

Tabelle 6

Stunden 105°	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0	0,2665	0,0371	$1 \text{ WO}_3 \cdot 2,08 \text{ H}_2\text{O}$
24	0,2488	0,0194	1,09
72	0,2482	0,0188	1,06
8 × 24	0,2474	0,0180	1,01
25 × 24	0,2471	0,0177	1,0
30 × 24	0,2471	0,0177	1,0

Geglüht: $0,2294 \text{ g } \text{WO}_3$. $1 \text{ H}_2\text{O} = 0,0178 \text{ g}$

¹⁾ R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, Ber. dtsh. chem. Ges. **57** (1924), 1082.

Die Substanz gibt bei 105° 1 Mol Wasser ab, das resultierende Hydrat $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sieht dunkelgrün aus.

Präparat D mit Aceton dekantiert und gewaschen, 24 Stunden an der Luft getrocknet und im Vakuumexsikkator über CaCl_2 abgebaut, anschließend auf 105° erhitzt.

Tabelle 7

Tage über CaCl_2	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0	0,1534	0,0215	1 $\text{WO}_3 \cdot 2,10 \text{H}_2\text{O}$
30	0,1484	0,0165	1,61
60	0,1437	0,0118	1,15
75	0,1436	0,0117	1,14
150	0,1436	0,0117	1,14
Tage auf 105°			
2	0,1430	0,0111	1,08
5	0,1429	0,0110	1,07
10	0,1429	0,0110	1,07

Geglüht: 0,1319 g WO_3 . 1 H_2O = 0,01023 g

Die Substanz gibt unter Vertiefung ihrer Farbe (wie C) über CaCl_2 ebenfalls 1 Mol Wasser ab. Die Abgabe erfolgt wesentlich langsamer als bei 105° . Reste werden hartnäckig zurückgehalten. (Röntgenbild 2a.)

Bei vorsichtigem Erhitzen über kleiner Flamme wird das hellgrüne 2-Hydrat zuerst dunkelgrün (1-Hydrat) und leichtbeweglich (Wasserdampf!), beim Glühen dunkelbraun und beim Erkalten zitronengelb (WO_3).

Type 2

Gelb (100° Nr. 7)

Präparat mit Aceton dekantiert und gewaschen, im Hochvakuum-Exsikkator ohne Trocknungsmittel mehrmals abgepumpt.

Tabelle 8

Stunden Hochvakuum	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0	0,5175	0,0379	1 $\text{WO}_3 \cdot 1,02 \text{H}_2\text{O}$
19	0,5166	0,0370	1,00
24	0,5166	0,0370	1,00
40	0,5166	0,0370	1,00

Geglüht: 0,4796 g WO_3 . 1 H_2O = 0,0372 g

Die Substanz ist reines $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (Röntgenbild 2). Im Vakuum-exsikkator über CaCl_2 bleibt dieses Hydrat [im Gegensatz zu dem Befund von R. SALZMANN¹⁾] gewichtskonstant.

Type 3

Weiß (100° Nr. 2—3)

Präparat mit Aceton dekantiert und gewaschen, nach 20 Stunden Hochvakuum auf 105° erhitzt.

Tabelle 9

Stunden 105°	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0	0,5930	0,0243	$1 \text{WO}_3 \cdot 0,55 \text{H}_2\text{O}$
2	0,5919	0,0232	0,53
3	0,5903	0,0216	0,49
4	0,5902	0,0215	0,49
16	0,5902	0,0215	0,49

Geglüht: 0,5687 g WO_3 . $1 \text{H}_2\text{O} = 0,0441 \text{ g}$

Die Substanz enthält $1 \text{H}_2\text{O}$ auf 2WO_3 ! (Röntgenbild 3). Im Gegensatz zu den in der älteren Literatur beschriebenen $1/2$ -Hydraten (vgl. S. 226) ist dieses rein-weiß und auch im trockenen Zustand sehr feindispers. Die Kleinheit der Teilchen ist der Grund dafür, daß die Hydratpaste bei der Trocknung im Tensimeter nach der Verdampfung des äußerlich anhaftenden Wassers noch etwas Wasser kapillar zurückhält und die Dampfdruckverminderung daher nicht sprunghaft, sondern allmählich verläuft (vgl. Abb. 5).

Beim Glühen schrumpft das Hydrat stark zusammen.

Type 4

Weiß (0° Nr. 7)

Dieses Präparat wurde zunächst an der Luft, dann im Vakuum-Exsikkator über CaCl_2 und schließlich bei 105° getrocknet (Tab. 10).

Die Substanz hat ein grauweißes Aussehen. Röntgenaufnahmen vor und nach der Trocknung beweisen, daß sie gelartig-amorph ist. Sie hat demgemäß auch keinen bestimmten Wassergehalt und läßt sich nach dem Trocknen bei 105° bis zu einem gewissen Grade wiederbewässern (Tabelle 10).

Unter den schonenden Bedingungen der Trocknung im Tensimeter konnten sich die regellos gelagerten Bausteine der gleichen Modi-

¹⁾ R. SALZMANN, Diss. Berlin T. H. 1921.

Tabelle 10

Zeit an der Luft	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
0 Std.	0,1425	0,0239	$1 \text{ WO}_3 \cdot 2,60 \text{ H}_2\text{O}$
5 "	0,1406	0,0220	
24 "	0,1396	0,0210	
72 "	0,1401	0,0215	
Vakuum/ CaCl_2			
1 Std.	0,1319	0,0133	1,44
7 Tage	0,1303	0,0117	1,27
11 "	0,1303	0,0117	1,27
Auf 105° erhitzt			
8 Std.	0,1271	0,0085	0,92
70 "	0,1261	0,0075	0,81
An feuchter Luft Zunahme bis	0,1347	0,0161	1,75
Auf 105° erhitzt			
2 Tage	0,1263	0,0077	0,84

Geglüht: 0,1186 g WO_3 . $1 \text{ H}_2\text{O} = 0,0092 \text{ g}$

fikation gittermäßig ordnen. Die amorphe „weiße“ Wolframsäure ging dabei in das grüne 2-Hydrat über (vgl. Tabelle 4, Abb. 5).

Im vorliegenden Falle wird dagegen das für den Umbau notwendige Wasser durch die scharfe Trocknung über CaCl_2 so schnell entfernt, daß die Teilchen unbeweglich werden und die Substanz ungeordnet, gelartig-amorph bleibt.

Type 5

Blaßgrüngelbes Umwandlungsprodukt des gelben $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(100° Nr. 7)

Das Präparat wurde lufttrocken über CaCl_2 und schließlich bei 105° getrocknet.

Tabelle 11

Stunden	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
Über CaCl_2			
0	0,4804	0,0015	
24	0,4804	0,0015	
48	0,4802	0,0013	
Auf 105° erhitzt			
48	0,4802	0,0013	WO_3 (Spuren Wass.)

Geglüht: 0,4789 g WO_3 . $1 \text{ H}_2\text{O} = 0,03715 \text{ g}$

Die Substanz ist reines wasserfreies Wolframtrioxyd (Röntgenbild 4a), worauf bereits die Farbvertiefung beim Erhitzen hindeutet. Die völlige Dehydratation des gelben 1-Hydrates vollzieht

sich in kürzester Zeit, wenn man es mit 0,5 n-HCl im Bombenrohr auf 150—200° erhitzt.

Type 6

Dunkelgrünes Hydrat (20° Nr. 4)

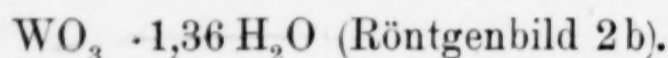
Das Präparat wurde mit Aceton dekantiert und gewaschen, an der Luft und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet:

Tabelle 12

Stunden	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
Lufttrocken Vakuum/ CaCl_2	0,0662	0,0063	1 $\text{WO}_3 \cdot 1,36 \text{H}_2\text{O}$
4	0,0655	0,0056	1,21
21	0,0654	0,0055	1,18
29	0,0654	0,0055	1,18

Geglüht: 0,0599 g WO_3 . 1 H_2O = 0,00465 g

Die Substanz hat lufttrocken die Zusammensetzung:



Sie ist offenbar ein nicht ganz reines 1-Hydrat von der gleichen dunkelgrünen Farbe, wie sie das durch Abbau des 2-Hydrates (im Vakuum über CaCl_2 oder bei 105°) entstehende 1-Hydrat hat.

Ungefähr die gleiche Zusammensetzung ($\text{WO}_3 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$) hatte ein ebenfalls dunkelgrüner Niederschlag, der sich aus der Mutterlauge eines bei 0° entstandenen weißen Hydrates (0° Nr. 7) bei Zimmertemperatur ausschied.

Type 7

Hellgrünes feindisperses Hydrat (20° Nr. 8)

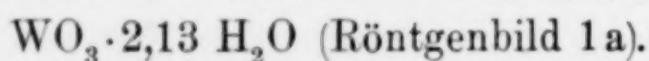
Das Präparat wurde mit Aceton dekantiert und gewaschen, an der Luft und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet:

Tabelle 13

Stunden	Hydrat	Wasser	Zusammensetzung
Lufttrocken Vakuum/ CaCl_2	0,0971	0,0138	1 $\text{WO}_3 \cdot 2,13 \text{H}_2\text{O}$
4	0,0909	0,0076	1,18
21	0,0906	0,0073	1,13
29	0,0906	0,0073	1,13

Geglüht: 0,0833 g WO_3 . 1 H_2O = 0,00646 g

Die Substanz hat lufttrocken die Zusammensetzung:



Sie ist identisch mit dem aus HCl-freien Lösungen auskristallisierenden 2-Hydrat und gibt infolge ihrer feindispersen Beschaffenheit

(große Oberfläche!) das eine locker gebundene Mol Wasser im Vakuum über CaCl_2 sehr schnell ab¹⁾).

Wolframtrioxyd

Beim Glühen gehen alle Präparate in hellzitronengelbes (in der Hitze dunkelbraunes) Wolframtrioxyd über, welches durch langes Glühen olivgrün und kristallin wird (Röntgenbild 4).

Die Grünfärbung hat man lange Zeit auf einen geringen Alkaligehalt zurückgeführt²⁾, bis durch die Untersuchungen von VAN LIEMPT³⁾ und von BRINTON und LOHMANN⁴⁾ nachgewiesen wurde, daß fast ausschließlich geringe Reduktionsvorgänge, unwägbare Spuren von W_2O_5 (blau) in feinsten Verteilung, dafür verantwortlich zu machen sind.

Dieser Befund wird dadurch bestätigt, daß auch die vorliegenden, absolut alkalifreien WO_3 -Präparate grün werden, sobald man z. B. ein Stückchen Filterpapier beim Glühen des WO_3 mitverascht.

5. Röntgenaufnahmen

Die in Abb. 6 zusammengestellten Röntgendiagramme wurden nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren (Cu-Strahlung, Ni-Filter) hergestellt⁵⁾. Sie bestätigen und ergänzen den analytischen Befund.

Sämtliche untersuchten WO_3 -Hydrate unter Einschluß des wasserfreien Wolframtrioxyds lassen sich auf fünf verschiedene Grundsubstanzen zurückführen. Vier von diesen bilden eigene, klar voneinander zu unterscheidende Kristallgitter, es sind dies:

1. $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Diagramm 1)
2. $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (Diagramm 2)
3. $2 \text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (Diagramm 3)
4. WO_3 (Diagramm 4)

Zu diesen gesellt sich noch:

5. die instabile, gelartig-amorphe „weiße Wolframsäure“.

¹⁾ Geringe Beimengungen der amorphen weißen Säure sind zweifellos der Grund dafür, daß die grünen Hydrate (1 und 7) stets etwas mehr als genau $2 \text{H}_2\text{O}$ enthalten.

²⁾ Gmelins Handb. der anorgan. Chemie, 8. Aufl. (1933), Nr. 54, S. 123.

³⁾ J. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921), 310.

⁴⁾ P. H. M. P. BRINTON u. A. N. LOHMANN, Chem. News **133** (1926), 275; Chem. Zbl. **1927**, I, 713.

⁵⁾ Dem Leiter des Laboratoriums für angewandte Röntgenographie, Herrn Prof. Dr. WIEDMANN, sowie den Herren Dr. G. FREYER und Dipl.-Ing. G. ARNOLD bin ich für die Ausführung der Aufnahmen zu bestem Dank verpflichtet.

Das hellgrüne feindisperse, aus stark sauren Lösungen ausfallende Hydrat (Type 7, Diagramm 1a) ist identisch mit dem aus HCl-freien Lösungen auskristallisierenden 2-Hydrat.

Die dunkelgrünen Hydrate (Type 6, Diagramm 2b) enthalten ebenso wie das dunkelgrüne Entwässerungsprodukt des 2-Hydrates (Diagramm 2a) etwas mehr als 1 Mol Wasser auf 1 WO_3 und sind als Pseudomorphosen des 2-Hydrates zu betrachten, deren Gitter mit dem des gelben 1-Hydrates identisch sind.

Das blaßgrüngelbe Umwandlungsprodukt dieses gelben 1-Hydrates endlich ist nichts anderes als unter der Wirkung der starken Salzsäure völlig dehydratisiertes WO_3 (Diagramm 4a).

Von den 4 Standard-Präparaten, welche A. M. MORLEY¹⁾ herstellte und durch Analysen und Röntgenaufnahmen näher untersuchte, sind zwei, das gelbe Produkt H_2WO_4 und das blasser gelbe $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit den beiden ersten oben genannten Grundtypen identisch; ein drittes Präparat, eine amorphe grauweiße Substanz, „probably a hydrated amorphous variety of either H_2WO_4 or $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “, hat alle Eigenschaften der oben unter 5. aufgeführten gelartigen „weißen Wolframsäure“ und das vierte Präparat bezeichnet MORLEY selbst als ein Mischprodukt aus mindestens 3 Bestandteilen, nämlich aus H_2WO_4 , amorpher Wolframsäure und einer kondensierten oder unvollkommen kristallisierten Wolframsäure. Wie weit dieses Produkt etwa das von ihm nicht erkannte weiße $\frac{1}{2}$ -Hydrat enthielt, ist aus den recht unklaren Röntgenaufnahmen nicht zu ersehen. Die mangelnde Einheitlichkeit seiner Substanzen erklärt sich vielleicht zum Teil auch aus der zuweilen alchemistisch anmutenden Arbeitsweise. So wurde das eine der vier Standardpräparate z. B. durch Waschen und Dekantieren mit städt. Wasserleitungswasser (Manchester) gewonnen.

Die zahlreichen Widersprüche in der Literatur der Wolframtrioxyd-Hydrate werden verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß neben dem gelben 1-Hydrat und dem grünen 2-Hydrat noch ein definiertes weißes $\frac{1}{2}$ -Hydrat und eine ebenfalls weiße instabile gelartig-amorphe Modifikation existiert, welche unter dem Einfluß verschiedener Faktoren (Zeit, Temperatur und Säurekonzentration) in definierte Hydrate übergehen oder gelartig-amorph bleiben kann, und wenn man weiter berücksichtigt, daß unter den üblichen Herstellungsbedingungen höchst selten einheitliche Substanzen, sondern stets Gemische der fünf Grundsubstanzen entstehen.

¹⁾ A. M. MORLEY, J. chem. Soc. [London] 1930, II, 1987.

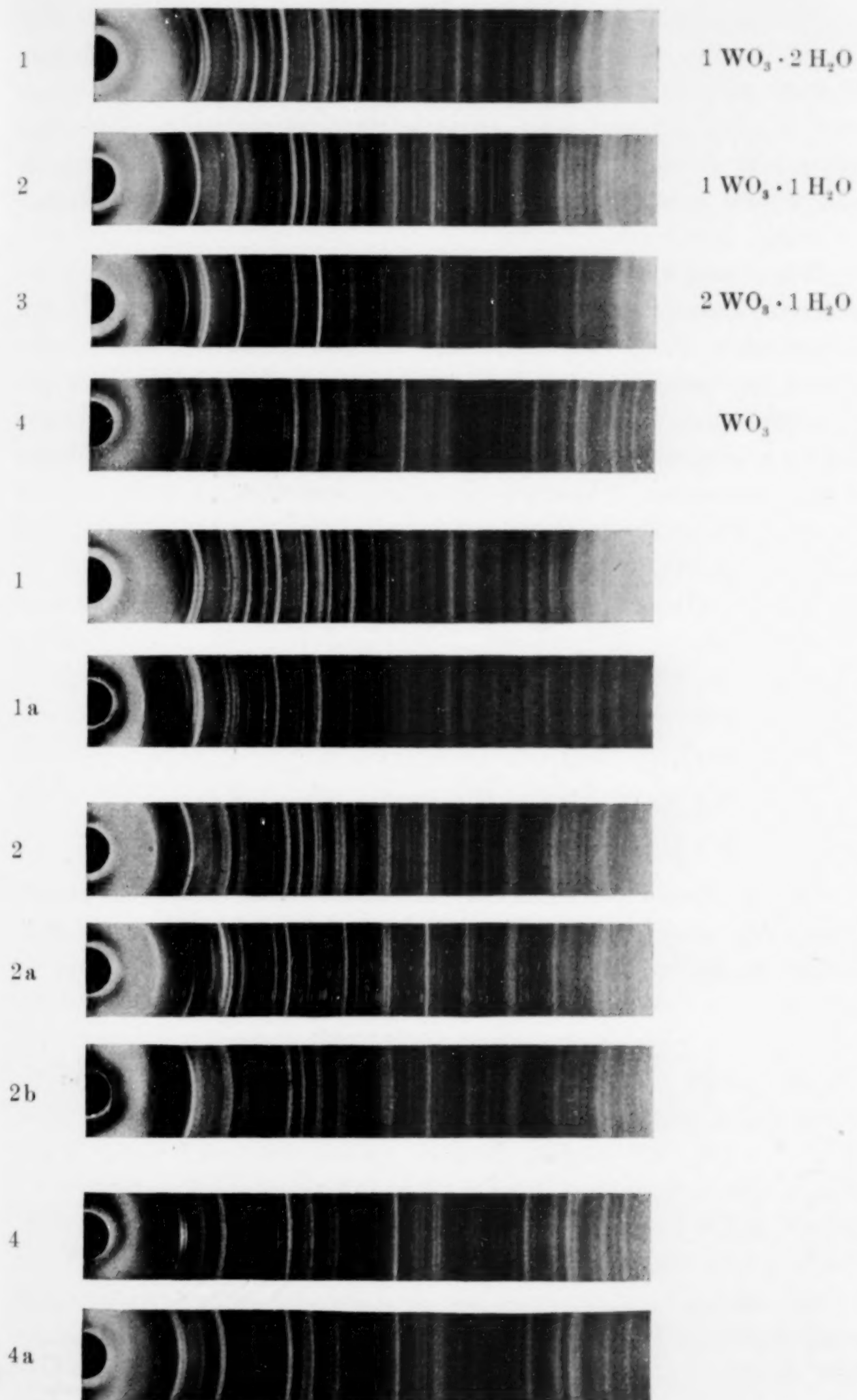


Abb. 6. Röntgendiagramme

Bemerkenswert ist, daß das 2-Hydrat unter Abgabe von 1 Mol Wasser in das 1-Hydrat und dieses unter 0,5–1 n-HCl bereits bei 100° direkt in wasserfreies WO_3 übergeht, ohne daß vorher das $\frac{1}{2}$ -Hydrat gebildet wird. Das letztere ist vielmehr — als das Endprodukt einer ganz anderen Entwässerungsreihe — noch unter Bedingungen unbegrenzt haltbar, unter denen das 1-Hydrat in kurzer Zeit völlig dehydratisiert wird.

Man kann sich dies rein schematisch, und ohne auf die an Heteropolysäuren gewonnenen komplizierten Strukturbilder von L. PAULING¹⁾, J. F. KEGGIN²⁾ und R. SIGNER und GROSS³⁾ einzugehen, so vorstellen, daß in einer hypothetischen, koordinativ gesättigten Säure $\text{W}(\text{OH})_6$, deren OH-Gruppen an den Ecken eines Oktaeders angeordnet sind, stufenweise immer zwei benachbarte OH-Gruppen unter Wasseraustritt zusammentreten (Abb. 7):

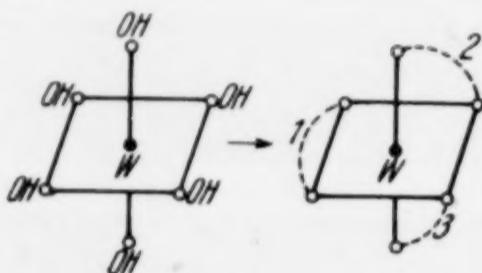
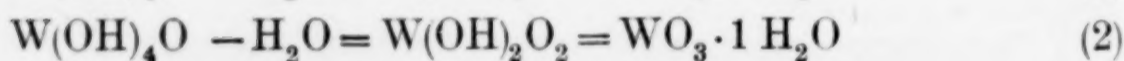
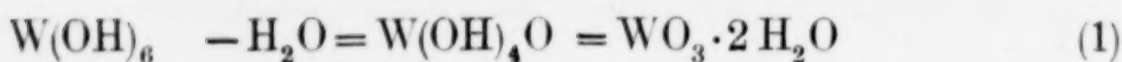


Abb. 7



Um zu dem $\frac{1}{2}$ -Hydrat zu gelangen, müßte man sich dieses Schema auf zwei z. B. an einer Ecke kondensierte Oktaeder ausgedehnt vorstellen (Abb. 8):

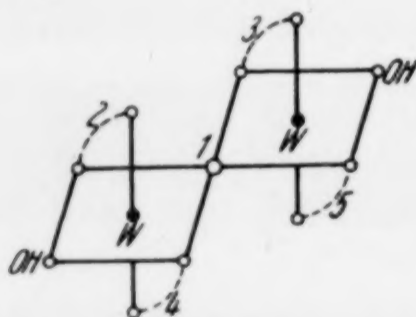
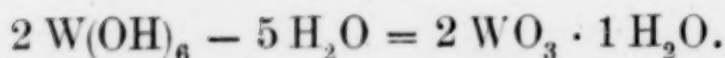


Abb. 8



Die räumliche Entfernung der verbleibenden beiden OH-Gruppen würde die Beständigkeit dieses $\frac{1}{2}$ -Hydrates verständlich machen.

¹⁾ L. PAULING, J. am. chem. Soc. **51** (1929), 2868.

²⁾ J. F. KEGGIN, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **144** (1934), 75.

³⁾ R. SIGNER u. H. GROSS, Helv. chim. Acta (5) **17** (1934), 1076.

Natürlich liegen die Dinge in Wirklichkeit nicht so einfach, weil ja nicht Mono-, sondern Polywolframat-Ionen das Kristallgitter aufbauen; es wäre jedoch verfrüht und reine Spekulation, diese Betrachtungen jetzt schon weiter auszuspinnen.

6. Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Silberwolframat mit Salzsäure und Ultrafiltration des Reaktionsgemisches werden klare wäßrige Lösungen der Wolframsäure gewonnen. Überläßt man diese Lösungen mit abgestuften Zusätzen von HCl sich selbst, so scheiden sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der zugesetzten Salzsäure im Laufe der Zeit verschiedene definierte Hydrate des WO_3 aus, die durch Analysen, isotherme Entwässerung und Röntgenaufnahmen näher untersucht und bestimmt wurden.

a) Bei 20° kristallisiert aus salzsäurefreien bzw. ganz schwach salzsauren Lösungen (bis zu 0,01 n) ein hellgrünes Hydrat der Zusammensetzung $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Aus stärker angesäuerten Lösungen fallen zunächst weiße, amorphe Niederschläge aus, die in stark salzsaurer Lösung in ein mit dem obigen identisches hellgrünes, feindisperses 2-Hydrat und in mittleren Säurestufen (0,02—0,1 n) in ein dunkelgrünes Hydrat der Zusammensetzung $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ übergehen.

b) Bei 100° fällt aus stark salzsaurer Lösung (0,2—1 n) die bekannte gelbe Wolframsäure: $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, die im Verlaufe von einigen Monaten in wasserfreies blaßgrünes WO_3 übergeht. Im Bereich mittlerer Säurestufen hingegen bildet sich ein beständiges weißes Hydrat mit eigenem Kristallgitter, welches 1 H_2O auf 2 WO_3 enthält. Aus schwach angesäuerten Lösungen fällt ein Gemisch von weißem $\frac{1}{2}$ -Hydrat mit gelbem 1-Hydrat.

c) Bei 0° werden in allen Fällen zuerst amorphe weiße Gele ausgeschieden, die sich im Laufe der Zeit in die grünen, bei Zimmertemperatur sofort entstehenden Formen umwandeln.

d) Das hellgrüne Hydrat $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verliert im Vakuum, über CaCl_2 oder bei 100° unter Umwandlung seines Gitters 1 Mol Wasser. Das verbleibende dunkelgrüne 1-Hydrat ist mit dem unter a) aufgeführten 1-Hydrat sowie mit dem bei 100° ausfallenden gelben 1-Hydrat identisch. Der Farbunterschied erklärt sich dadurch, daß die beiden grünen Formen Pseudomorphosen des 2-Hydrates sind.

¹⁾ Die Kristalle werden in der nächsten Mitteilung eingehend beschrieben werden.

Unter Einbeziehung des wasserfreien Wolframtrioxyds lassen sich sämtliche WO_3 -Hydrate auf fünf verschiedene Grundtypen zurückführen, die — mit Ausnahme der ersten — klar voneinander zu unterscheidende Kristallgitter bilden:

1. Instabile, gelartig-amorphe „weiße Wolframsäure“ mit mehr als $2 \text{ H}_2\text{O}$ auf 1 WO_3 .
2. Hydrat: $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (hellgrün).
3. Hydrat: $\text{WO}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ (gelb).
4. Hydrat: $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (weiß).
5. Wasserfreies WO_3 .

Dresden, Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1940.

Beiträge zur Kenntnis der Systeme $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}$

IV. Kristallographie des Hydrates $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von ERICH BUCHHOLZ

Mit 14 Abbildungen im Text

Über kristallisierte Wolframsäure finden sich in der Literatur einige, durchweg wenig präzise Angaben.

So berichtet schon A. RICHE¹⁾, daß er durch hydrolytische Zersetzung von Wolframchloriden bzw. -oxychloriden oder durch Eindunsten einer Lösung von Wolframsäure in HF kristallisierte Wolframsäure erhalten habe. Alle näheren Angaben fehlen.

W. BILTZ und A. von VEGESACK²⁾ beobachteten, daß sich nach 4 Monate langer Dialyse eines Wolframsäure-Hydrosols aus dem Vorrat des Hydrosols „gelbe kristallinische Wolframsäure“ abschied. Auch hier fehlt jede kristallographische oder analytische Charakteristik.

L. WÖHLER und W. ENGELS³⁾ untersuchten eine nach TH. GRAHAM hergestellte kolloide Wolframsäure, von der sie berichten: „Sie hinterläßt beim Eindunsten eine glasige Masse und nach sehr langem Stehen — wir beobachteten diese Erscheinung nach 13 monatlichem Aufbewahren der kolloiden Lösung — scheidet sich die Wolframsäure, die sonst nur amorph erhalten werden kann, in wunderschönen großen, doppeltbrechenden, wahrscheinlich quadratischen [?Vf.] Kristallen (Prismenwinkel 135°) aus“. Analyse fehlt.

Die anisotrope Gestalt der Teilchen von Wolframsäure-Hydrosolen, die sich durch die bekannte Schlierenbildung, den seidigen Glanz, zu erkennen gibt, ist von A. LOTTERMOSER⁴⁾, H. FREUNDLICH und H. DIESSELHORST⁵⁾, H. ZOCHER⁶⁾ und anderen beobachtet worden.

¹⁾ A. RICHE, Ann. Chim. Phys. (3) 50 (1857), 42.

²⁾ W. BILTZ u. A. v. VEGESACK, Z. physik. Chem. 68 (1910), 376.

³⁾ L. WÖHLER u. W. ENGELS, Kolloid-Beih. 1 (1910), 472.

⁴⁾ A. LOTTERMOSER, Kolloid-Z. 15 (1914), 145; Gedenkboek van Bemmelen 1910, 154.

⁵⁾ H. FREUNDLICH u. H. DIESSELHORST, Physik. Z. 17 (1916), 127.

⁶⁾ H. ZOCHER, Z. physik. Chem. 98 (1921), 314.

Erst A. M. MORLEY¹⁾ stellte fest, daß dieser „seidige Glanz“ von den Kriställchen eines 2-Hydrates herrührt, die unter dem Mikroskop bei 800facher Vergrößerung die Gestalt flacher Blättchen von maximal 10μ Länge und 4μ Breite zeigten. Ganz sicher ist aber auch MORLEY seiner Sache nicht, denn er bemerkt hierzu einschränkend, daß auch häufig Zwillingsbildung zu beobachten sei, vorausgesetzt, daß man diese Gebilde als Kristalle ansehe. „Frequent twinning occurred, suggesting that the particles should be regarded as very small crystals“.

In der Tat scheidet sich das grüne Hydrat $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur aus salzsäurefreien bzw. ganz schwach salzsauren Lösungen der Wolframsäure in wohlausgebildeten Kristallen aus²⁾, die bei langsamem Wachstum fast ausnahmslos in der kompliziertesten Weise miteinander verwachsen sind und im folgenden näher beschrieben werden.

Kristallographie (Abb. 2—14)

A. Einzelkristalle

Scharf ausgeprägte Einzelkristalle mit exakt ausmeßbaren Winkeln sind sehr selten, sie treten nur bei verhältnismäßig schnellem Wachstum auf und haben die in Abb. 1 skizzierte Gestalt von langen Blättchen, welche bis zu 35μ lang und 9μ breit werden. Seidiges Flimmern beim Umschütteln!

Abb. 1. Gestalt der scharf ausgeprägten Einzelkristalle

Sie zeigen folgende Formen: Vorwiegend (010), gestreckt nach (100), am Ende zugespitzt durch (101) und begrenzt durch die kleine Endfläche (001).

Die Flächenlote betragen:

$$(001):(101) \sim 59^\circ \quad (101):(100) \sim 31^\circ \quad (100):(010) = 90^\circ$$

B. Optische Verhältnisse

Lichtbrechung $n \geq 1,8$ (Phenyldijodarsin) — höher lichtbrechende Schmelzen können zur Feststellung des Brechungsindex

¹⁾ A. M. MORLEY, J. chem. Soc. [London] 1930, II, (1987).

²⁾ E. BUCHHOLZ, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940), 225.

wegen der damit verbundenen Temperaturerhöhung (Wasserabgabe des 2-Hydrates!) nicht angewendet werden.

Die Kristalle sind optisch zweiachsig: $2E \sim 85^\circ$. Dispersion des Achsenwinkels: $\rho < v$. Spitze Bisectrix (α) steht senkrecht auf der Tafelfläche (010). Auslöschungsschiefe auf (010): Richtung der

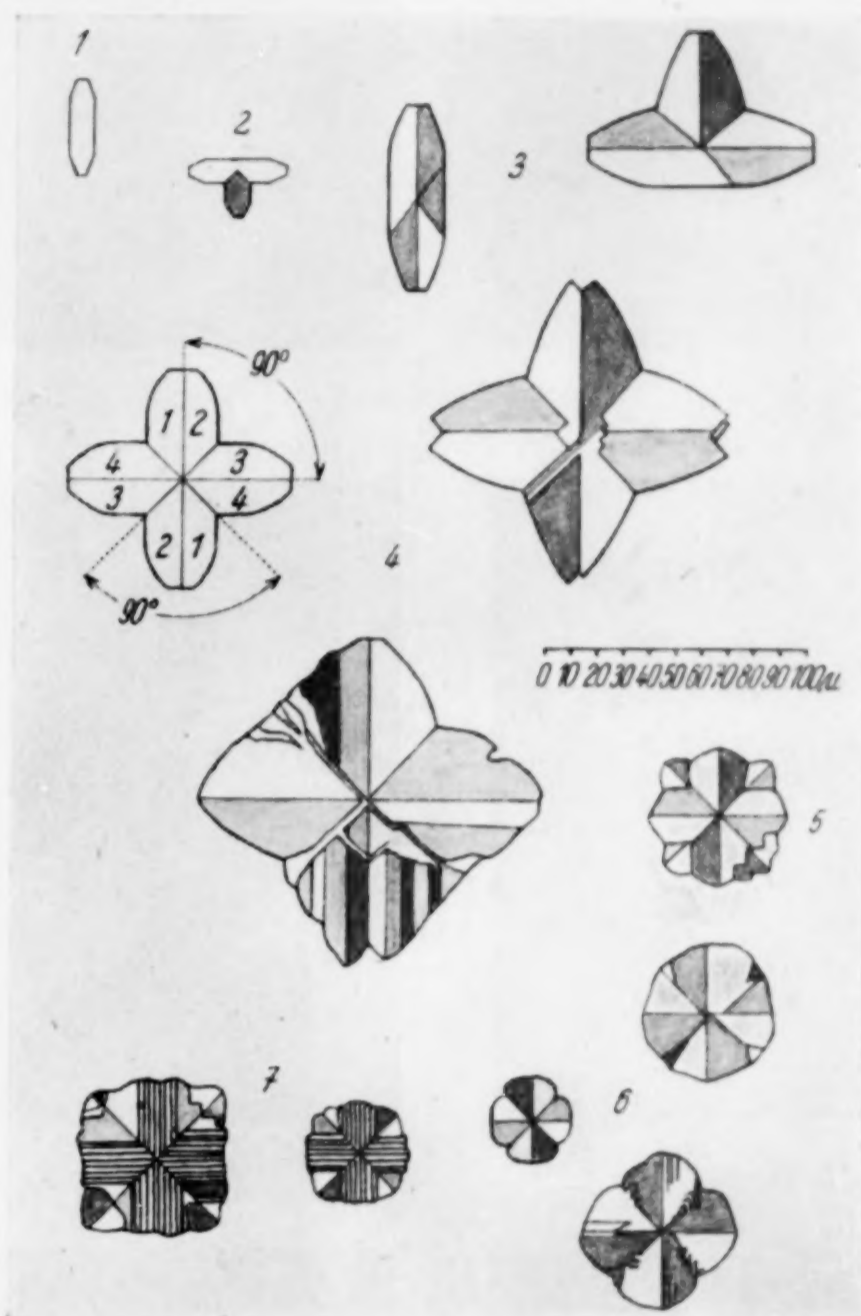


Abb. 2. Nach dem mikroskopischen Bild gezeichnete Verwachsungsformen

kleinsten Lichtgeschwindigkeit c gegen die Spur von (100) = $3,4^\circ$. Monoklines Kristallsystem!¹⁾

C. Zwillingsbildungen

Bei langsamem Wachstum sind die Kristalle fast ausnahmslos miteinander nach Art des Philippsit verzwillingt (Abb. 2). Abb. 2

¹⁾ Herr Prof. Dr. E. TRÖGER hatte die Freundlichkeit, mir bei der Bestimmung der optischen Daten Rat und Unterstützung angedeihen zu lassen, für die ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.



Abb. 3 (1 : 220)



Abb. 4 (1 : 240)



Abb. 5 (1 : 140)

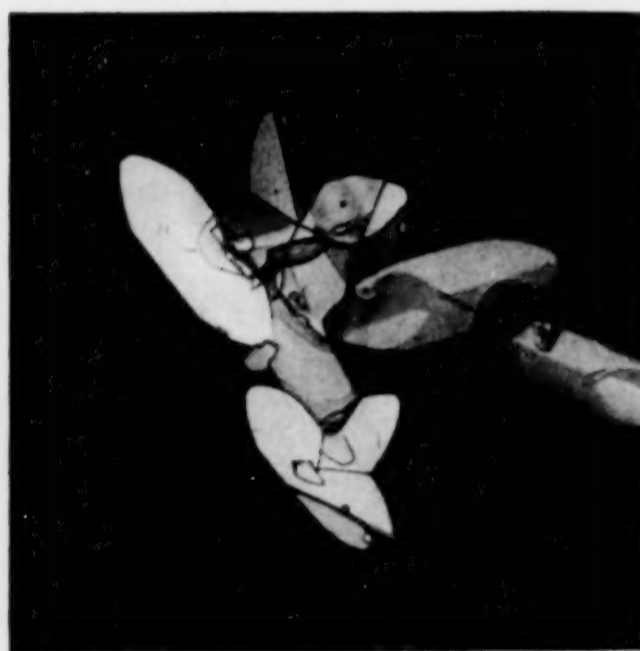


Abb. 6 (1 : 290)

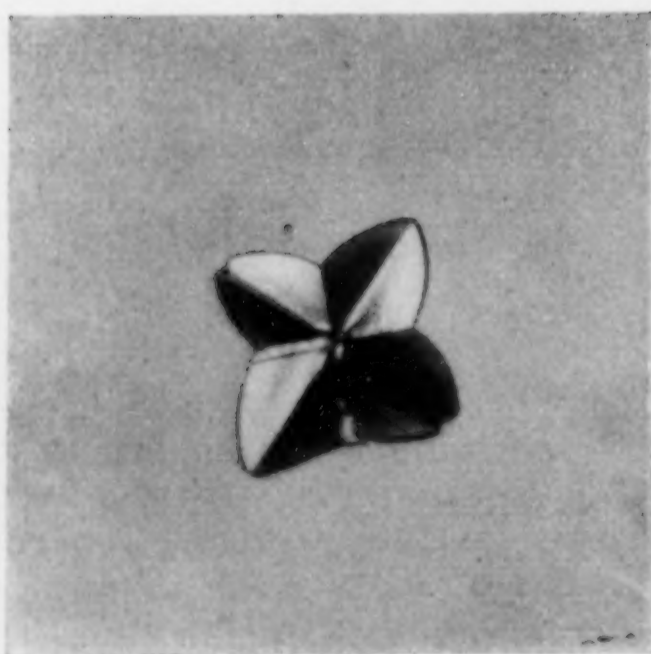


Abb. 7 (1 : 220)

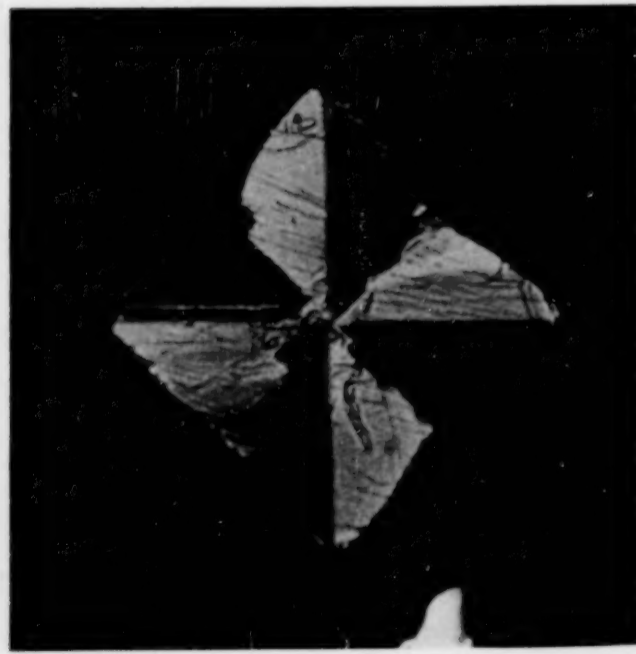


Abb. 8 (1 : 260)



Abb. 9 (1 : 140)

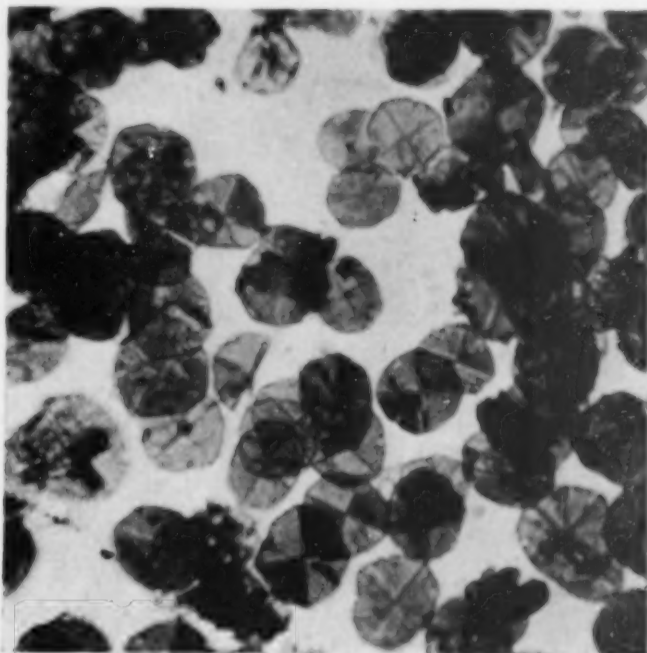


Abb. 10 (1 : 140)



Abb. 11 (1 : 220)



Abb. 12 (1 : 300)

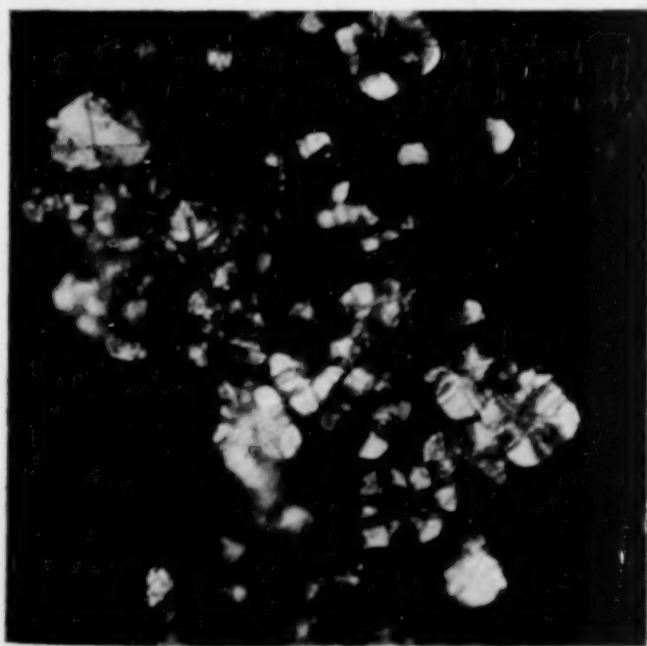


Abb. 13 (1 : 240)

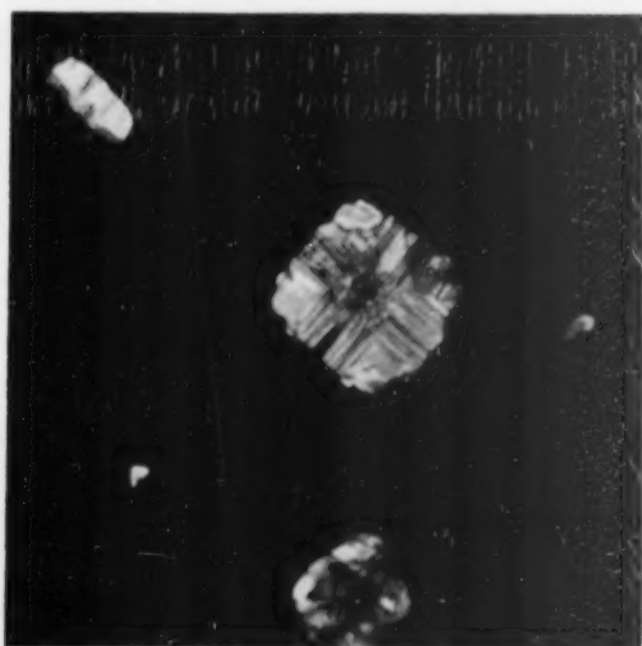


Abb. 14 (1 : 240)

zeigt die auffallendsten, im maßgerechten Größenverhältnis nach dem mikroskopischen Bild gezeichneten Verwachsungsformen. Die Mikroaufnahmen (Abb. 3—14) wurden mit einem Leitzschen Polarisationsmikroskop gemacht. Die Substanzen befanden sich zwischen zwei gekreuzten Nikols, zum Teil unter Einschaltung eines (45°) Gipsplättchens Rot I. (Nur die Abb. 3 ist zum Vergleich mit einem gewöhnlichen Mikroskop aufgenommen.)

In der Reihenfolge der Nummern zeigt die Abb. 2 einen Einzelkristall (1), einfache (2), Durchdringungszwillinge und Drillinge (3) und die am häufigsten zu findenden Durchkreuzungsvierlinge (4). Vgl. hierzu Abb. 3—8. Die gegenseitige Durchdringung von zwei um 45° zueinander verschobenen derartigen Durchkreuzungsvierlingen führt zu den Formen (5) und (6) (Abb. 9—12), und wenn sich das Wachstum schließlich auch noch in den senkrecht zur Bildebene stehenden Richtungen fortsetzt, resultieren derartig komplizierte Gebilde, wie sie unter (7) skizziert und in den Abb. 13 und 14 festgehalten sind.

D. Pseudomorphosen

Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die Kristalle bzw. deren einzelne Durchdringungskomponenten je nach ihrer Lage zu den Schwingungsrichtungen der polarisierenden Prismen hell oder dunkel und zeigen beim Drehen lebhaftes Farbwandlung (Pleochroismus).

Diese Eigenschaft geht verloren, wenn man die Kristalle auf 105° erhitzt. Dabei geht das kristallisierte 2-Hydrat unter Umwandlung des Gitters in das kristallisierte 1-Hydrat über, ohne daß dabei die äußere Form des ursprünglichen 2-Hydrates verloren geht. Diese äußere Form bleibt sogar beim Glühen (Übergang in das WO_3 -Gitter!) erhalten. Die Kristalle büßen dabei ihre, dem 2-Hydrat zukommenden optischen Eigenschaften ein und erscheinen unter dem Mikroskop von zahllosen haarfeinen Rissen und Spalten durchzogen, die untereinander parallel, jedoch nicht mit der Achsenrichtung gleich verlaufen.

Es handelt sich hier um eine typische Umwandlungs-Pseudomorphose! Die substantielle Umwandlung beginnt außen an der Oberfläche und dringt langsam ins Innere vor. Im Innern einer solchen Pseudomorphose bleibt dann häufig noch ein unveränderter Kern der ursprünglichen Substanz erhalten, und so erklärt sich zwanglos die Tatsache, daß die dunkelgrün aussehenden, durch Ent-

wässerung des 2-Hydrates entstehenden 1-Hydrate als Pseudomorphosen stets etwas mehr als 1 Mol Wasser zurückhalten.

Es mag in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben, daß Rudimente der oben beschriebenen Durchkreuzungsvierlinge, wie sie wahrscheinlich auch MORLEY vor sich hatte, von A. LOTTERMOSER und W. RIEDEL¹⁾ in dem Bodensatz eines Wolframhydrosols beobachtet wurden, welches durch KMnO_4 oxydiert worden war und 3 Monate gestanden hatte. Diese Beobachtung wurde nicht veröffentlicht, weil der kristalline Charakter dieser für WO_3 oder ein stark saures Wolframat angesehenen Gebilde nicht mit Sicherheit erwiesen war.

Nachdem nun feststeht, daß nur das 2-Hydrat des Wolframtrioxyds zur Ausbildung derartiger Kristalle befähigt ist, muß man annehmen, daß bei der Oxydation von in Wasser dispergierten Wolframteilchen nicht — wie eigentlich zu erwarten — wasserfreies WO_3 , sondern eine hydratisierte Wolframsäure entsteht, aus deren Lösung das 2-Hydrat $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert.

¹⁾ W. RIEDEL, Diss. Dresden 1929.

Dresden, Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1940.

Die Teilungskoeffizienten der Schwermetalle zwischen Eisensulfid und Eisen. I.

Von W. NODDACK, I. NODDACK und U. BOHNSTEDT

Mit 4 Abbildungen im Text

I. Einleitung

Bei der technischen Darstellung der nutzbaren Metalle aus ihren Erzen entstehen meist mehrere flüssige oder feste Phasen, die das Metall in oxydischer, sulfidischer oder elementarer Form enthalten können. Während des chemischen Verhüttungsvorganges strebt das Metall einem Gleichgewicht zwischen diesen Phasen zu, einem Gleichgewicht, das aber in vielen Fällen nicht vollständig erreicht wird. Die Kenntnis von der Lage der einzelnen Gleichgewichte, ihrer Verschiebung mit der Temperatur und durch Zusätze ist von Bedeutung für das Verständnis der metallurgischen Vorgänge und für die Berechnung der optimalen Ausbeute bei der Metalldarstellung. Daher ist das Studium derartiger — technisch wichtiger — Gleichgewichte oftmals der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen¹⁾.

Da die Metalle in den Erzen niemals einzeln vorkommen, sondern stets von einer ganzen Reihe von Beimengungen begleitet sind, werden auch alle diese Beimengungen — soweit sie nicht vorher entfernt wurden — bei der Verhüttung Gleichgewichten zwischen den vorhandenen Phasen zustreben. Die Kenntnis auch dieser Gleichgewichte ist wichtig, einmal, weil die Beimengungen einen technischen Eigenwert besitzen können, so daß ihr Verbleib bei der Verhüttung an sich interessiert, zum andern, weil sie dem gewonnenen Metall erwünschte

¹⁾ Aus der Fülle der Literatur sei hier nur auf folgende Arbeiten verwiesen:

G. TAMMANN, Arch. Eisenhüttenwesen **5** (1931), 71 u. 75.

W. KRINGS u. H. SCHACKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 99; **206** (1932), 337.

W. JANDER u. H. SENF, Z. anorg.-allg. Chem. **210** (1933), 316; **217** (1934), 48; **217** (1934), 417.

oder unerwünschte Eigenschaften verleihen können. Aus diesen Gründen haben viele Forscher Gleichgewichte derartiger Zusätze zwischen Schlacke und Metall untersucht. Wenn man die über diesen Gegenstand vorliegende ausgedehnte Literatur überblickt¹⁾, so erkennt man, daß die meisten exakten Untersuchungen in dieser Richtung mit dem Ziele unternommen wurden, die Zustandsdiagramme von Mehrstoffsystemen aufzuklären. Naturgemäß hatten die NebenkompONENTEN bei derartigen Untersuchungen meist eine verhältnismäßig große Konzentration.

Dagegen scheinen uns bisher systematische Untersuchungen zu fehlen, die sich mit der Verteilung möglichst vieler Beimengungen in wichtigen Mehrphasensystemen befassen, wenn diese Beimengungen gleichzeitig und in sehr kleiner Konzentration vorhanden sind. Wir beschloßen daher, das metallurgische Verhalten möglichst aller Schwermetalle in geringer Konzentration in einigen technisch wichtigen oder wissenschaftlich interessanten Mehrphasensystemen zu studieren.

Die Untersuchungen wurden zuerst an dem System Eisensulfid-Eisen ausgeführt. Dieses System hat mit Schwermetallzusätzen eine gewisse technische Bedeutung; denn es interessiert, z. B. bei der Entschwefelung des Roheisens oder bei der Darstellung der Schwefelstähle, welchen Weg die kleinen Beimengungen nehmen. Weiterhin dürfte die genaue Kenntnis der Verteilungskoeffizienten der Schwermetalle zwischen den Phasen Eisensulfid und Eisen für die Lösung geochemischer und geologischer Probleme von Bedeutung sein, z. B. für die Beantwortung der Fragen nach der Entstehung der Eisenmeteoriten und nach der Bildung der magmatischen Lagerstätten der Schwermetalle.

In der vorliegenden Arbeit wird die Verteilung der 8 Elemente Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Rhenium, Osmium, Iridium und Platin zwischen den Phasen Eisensulfid und Eisen untersucht. Die Untersuchung erstreckt sich nur auf die Verteilung der genannten Metalle; Veränderungen, die durch größere Konzentrationen der Zusätze an dem Schmelzdiagramm des Systems FeS-Fe vielleicht hervorgebracht werden, wurden nicht berücksichtigt.

¹⁾ G. TAMMANN, Arch. Eisenhüttenkunde 5 (1931), 71 u. 75.

W. KRINGS, Z. Metallkunde 26 (1934), 247.

W. KRINGS u. E. KEHREN, Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932), 385.

H. ZUR STRASSEN, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 20 (1936), 239.

W. JANDER u. K. ROTSCHILD, Z. anorg. allg. Chem. 172 (1928), 129.

Das thermische Verhalten des reinen binären Systems Eisensulfid–Eisen ist recht gut bekannt¹⁾. In der Abb. 1 ist sein Zustandsdiagramm nach den Messungen von R. LOEBE und E. BECKER wiedergegeben, wobei die Umwandlungen im festen Zustande weggelassen wurden, da sie für das hier bearbeitete Problem keine Rolle spielen.

Der Schmelzpunkt des reinen Eisens liegt danach bei 1525° C, der des reinen Schwefeleisens FeS bei 1193° C. Das Eutektikum enthält 85% FeS und 15% Fe und schmilzt bei 985° C. Eine

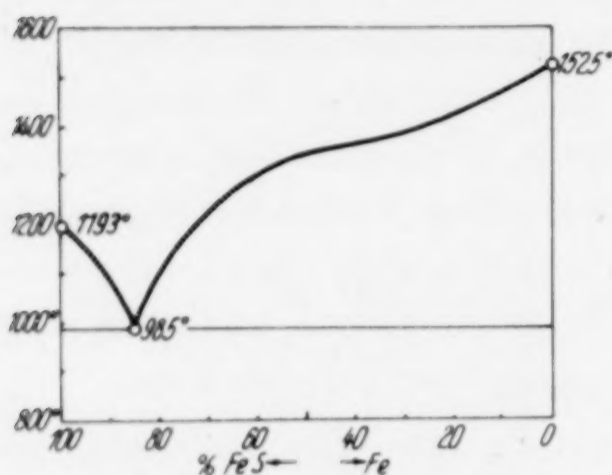


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Eisensulfid–Eisen

Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde im Gegensatz zu älteren Angaben von W. TREITSCHKE und G. TAMMANN²⁾ nicht beobachtet, doch deutet der Wendepunkt bei 50% Fe auf die Neigung zur Entmischung hin, die durch vielerlei Zusätze erreicht werden kann. Im festen Schwefeleisen können sich bis zu 7% metallisches Eisen lösen, dagegen löst festes Eisen keine merkliche Menge FeS. Über die

Entstehung von Mischungslücken durch Zusätze liegen besonders von R. VOGEL und Mitarbeitern zahlreiche Untersuchungen vor³⁾.

Aus der Gestalt des Diagrammes Eisensulfid–Eisen ergibt sich, daß es einen reellen Teilungskoeffizienten von Beimengungen zwischen reinem Eisensulfid und Eisen nicht geben kann. Man kann entweder Verteilungen zwischen dem Eutektikum mit 15% Eisen und reinem Eisen bestimmen oder aber Verteilungen zwischen dem Schwefeleisen des Eutektikums mit 7% Fe und dem eutektischen Eisen. Mit diesen Teilungskoeffizienten wollen wir uns im folgenden näher beschäftigen.

II. Die Teilungskoeffizienten

Bei der Abkühlung eines flüssigen Gemisches von Eisensulfid und Eisen scheidet sich zwischen 1525° und 985° C zuerst Eisen in festem Zustande aus, wenn die Mischung mehr als 15% Fe ent-

¹⁾ R. LOEBE u. E. BECKER, Z. anorg. Chem. **77** (1912), 301.

²⁾ W. TREITSCHKE u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 320.

³⁾ Vgl. die Zusammenfassung R. VOGEL, Naturwiss. **27** (1939), 761.

hält (vgl. Abb. 1). Ist der Eisengehalt auf 15% gesunken, oder enthält die Mischung von vornherein weniger Fe, so entsteht bei Abkühlung auf 985° C ein eutektisches Gemisch von Eisensulfid (in dem 7% Fe gelöst sind) und Eisen.

Setzt man einem derartigen Gemisch von FeS und Fe eine oder mehrere Beimengungen in so kleiner Konzentration zu, daß der Diagrammverlauf von Abb. 1 nicht merklich geändert wird, so sind diese Beimengungen nach der völligen Erstarrung der Schmelze in den beiden Phasen Eutektikum und Eisen enthalten. Bestimmt man die Konzentration einer Beimengung in beiden Phasen, so stellt der Quotient beider Konzentrationen eine Verteilungsgröße dar, die, wie sich sogleich zeigen wird, noch keine Konstante ist, aus der man aber einen wirklichen Teilungskoeffizienten berechnen kann.

Das Eutektikum selbst ist in physikalisch-chemischem Sinne keine einheitliche Phase, denn es enthält in der Grundmasse von Eisensulfid Teilchen von Eisen, die je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit eine verschiedene Größe haben können. Unterwirft man das Eutektikum einer Trennung nach irgendeiner physikalischen Methode, so gelangt man zu einem sulfidreichen, eisenarmen und zu einem sulfidarmen, eisenreichen Teil. Die beiden Teile werden im allgemeinen die zugesetzten Beimengungen ebenfalls in verschiedener Konzentration enthalten, so daß man auch hier von einer Verteilung reden kann. Wie leicht ersichtlich, ist auch diese Verteilung von dem Sulfid- und Eisengehalt der beiden Trennungsprodukte abhängig. Sie stellt also ebenfalls keine Konstante dar.

Betrachten wir zunächst die Verteilung einer Beimengung zwischen dem Eutektikum und dem Metallregulus und nehmen wir an, die thermische Trennung sei so unvollkommen erfolgt, daß im Eutektikum noch überschüssiges Eisen (also mehr als 15%) hängen geblieben ist und daß das Eisen des Regulus etwas Eutektikum mitgeschleppt hat. Nennen wir den wahren Gehalt der Eutektikumschicht an Eutektikum p_1 und den Gehalt an Eutektikum im Eisenregulus p_2 , dann ist der Gehalt an überschüssigem Eisen in der eutektischen Schicht $1 - p_1$ und der wahre Eisengehalt des Regulus $1 - p_2$. Bezeichnen wir weiter die Verteilung einer Beimengung, die sich ergeben würde, wenn die Trennung von Eutektikum und Eisenregulus nicht unvollkommen, sondern sauber erfolgt wäre, mit β_1 und die bei der unvollkommenen Trennung gemessene Verteilung mit γ_1 , so ist

$$\gamma_1 = \frac{p_1 \beta_1 + (1 - p_1)}{p_2 \beta_1 + (1 - p_2)} \quad (1)$$

und daraus

$$\beta_1 = \frac{(1 - p_1) - (1 - p_2) \gamma_1}{p_2 \gamma_1 - p_1} \quad (2)$$

Ist die Trennung nur in der Weise unvollkommen, daß zwar das Eutektikum seine theoretische Zusammensetzung besitzt, dagegen das Eisen noch etwas Eutektikum mitgeschleppt hat, so wird $p_1 = 1$ und die Formel (2) vereinfacht sich zu

$$\beta_1 = \frac{(1 - p_2) \gamma_1}{1 - p_2 \gamma_1} \quad (3)$$

Bei der analytischen Auswertung der Gleichungen (2) und (3) muß beachtet werden, daß man im Eisen nicht den Gehalt an mitgeschlepptem Eutektikum, sondern nur den an Eisensulfid bestimmen kann. Ist dieser Gehalt p' , so ist $p_2 = 1,175 p'$.

Berechnet man Werte von β_1 nach der Gleichung (2) und variiert man bei den Schmelzen das Verhältnis der Gewichte von Eutektikum und Regulus, so ergibt sich, daß die β_1 -Werte keine Konstanten sind, sondern in weitem Umfange von dem eben genannten Verhältnis abhängen.

Dennoch muß bei der Abscheidung des Eisens aus der Schmelze in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Beimengungen in der Lösung und im Kristallinat herrschen. Das Verhältnis dieser Gleichgewichtskonzentrationen wollen wir, da es der üblichen Definition entspricht, im Gegensatz zu den bisher besprochenen „Verteilungen“ γ_1 und β_1 als Teilungskoeffizienten α_1 bezeichnen.

Zur Berechnung dieses Koeffizienten aus dem gemessenen betrachten wir den Abscheidungs Vorgang näher. Bei hoher Temperatur ($T > 1525^\circ \text{C}$) sind die beiden Komponenten Eisensulfid und Eisen in flüssigem Zustand völlig mischbar, sie bilden eine Phase und in dieser sind die Beimengungen gelöst (vgl. das Diagramm in Abb. 1). Sinkt die Temperatur, so wird der Punkt erreicht, an dem sich das erste Eisen in festem Zustand ausscheidet; infolge seiner größeren Dichte sinkt es auf den Boden des Gefäßes. Hat nun eine Beimengung einen sehr kleinen Teilungskoeffizienten zwischen der Lösung und dem Kristallinat, so wird ein verhältnismäßig großer Teil der Beimengung in den ersten Eisenanteil gehen. Dadurch ver-

armt die Lösung an der Beimengung und die mit sinkender Temperatur ausgeschiedenen Eisenmengen werden — auch bei konstantem Teilungskoeffizienten — immer ärmer an der Beimengung. Dieser Vorgang wird sich fortsetzen, bis der Erstarrungspunkt des Eutektikums erreicht ist. An diesem Punkt herrscht Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Beimengung im Eutektikum und in der zuletzt abgeschiedenen — obersten — Eisenschicht. Man müßte also, um den wahren Teilungskoeffizienten der Beimengung direkt zu bestimmen, ihre Konzentration im Eutektikum und in der obersten Eisenschicht messen. Da aber diese letztere Bestimmung praktisch nicht möglich ist, bleibt nur der Weg, den wahren Koeffizienten aus dem gemessenen zu berechnen.

Zu diesem Zwecke wollen wir zunächst die vereinfachende Annahme machen, daß der wahre Teilungskoeffizient α_1 einer bestimmten Beimengung innerhalb des beobachteten Intervalls unabhängig von der Temperatur und vor allem unabhängig von dem Eisengehalt der Lösung ist. Diese Forderung wird sicher nicht streng gültig sein, denn man kann vermuten, daß die Löslichkeit der Beimengungen im Eisensulfid durch die Menge des gleichzeitig gelösten Eisens beeinflußt wird. Erst die Resultate verschiedener Messungen werden die Entscheidung liefern, ob die Forderung annähernd erfüllt ist. Gilt sie nicht streng, so berechnen wir einen mittleren Teilungskoeffizienten zwischen der eisenhaltigen Sulfidschmelze und dem festen Eisen.

Bezeichnen wir die Menge der anfänglich bei hoher Temperatur vorhandenen Schmelze von Eisensulfid-Eisen mit m_0 und die Menge des bei einer tieferen Temperatur T bereits ausgeschiedenen Eisens mit m , nennen wir ferner die Anfangsmenge der in der einheitlichen Phase gelösten Beimengung a und die Menge der bei der Temperatur T noch in Lösung befindlichen Beimengung x , so läßt sich folgender Ansatz machen:

Bei Erniedrigung der Temperatur um den kleinen Betrag $d T$ wird sich eine kleine Menge Eisen $d m$ ausscheiden. Diese Eisenmenge möge von der noch gelösten Menge x der Beimengung den Betrag $d x$ mitnehmen. Dann wird diese aus der Lösung verschwindende Menge der Beimengung $d x$ proportional sein: 1. dem reziproken Teilungskoeffizienten $\frac{1}{\alpha_1}$, 2. der noch in der Lösung vorhandenen Konzentration der Beimengung, die sich zu $\frac{x}{m_0 - m}$ ergibt

und 3. der ausgeschiedenen Eisenmenge dm . Es ergibt sich also:

$$-dx = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{x}{m_0 - m} \cdot dm.$$

Integriert man diese Gleichung innerhalb der gegebenen Grenzen, so folgt:

$$\log_e \frac{x}{a} = \frac{1}{\alpha_1} \log_e \frac{m_0 - m}{m_0}, \quad (4)$$

oder die noch in der Lösung verbleibende Menge der Beimengung

$$x = a \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right)^{\frac{1}{\alpha_1}} \quad (5)$$

und die ausgeschiedene Menge der Beimengung

$$a - x = a \left[1 - \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right)^{\frac{1}{\alpha_1}} \right]. \quad (6)$$

Nun ist aber die Verteilung β_1 nach Definition gleich

$$\frac{\text{Konz. der Beimengung in der Lösung}}{\text{Konz. der Beimengung im Kristallinat}}.$$

Die erstere Konzentration ist $= \frac{x}{m_0 - m}$, die zweite $= \frac{a - x}{m}$; damit ergibt sich

$$\beta_1 = \frac{x \cdot m}{(m_0 - m)(a - x)}. \quad (7)$$

Setzt man in diese Gleichung (7) die Werte für x und für $a - x$ aus den Gleichungen (5) und (6) ein, so folgt:

$$\beta_1 = \frac{m}{m_0 - m} \cdot \frac{\left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right)^{\frac{1}{\alpha_1}}}{\left[1 - \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right)^{\frac{1}{\alpha_1}} \right]}. \quad (8)$$

Zur Vereinfachung setzen wir weiter $\frac{m}{m_0} = q$, dann ist

$$\beta_1 = \frac{q}{1-q} \cdot \frac{(1-q)^{\frac{1}{\alpha_1}}}{1 - (1-q)^{\frac{1}{\alpha_1}}} \quad (9)$$

Die Verteilung β_1 ist also — wie oben angegeben — abhängig von dem Verhältnis abgeschiedenes Eisen : Gesamtschmelze. Löst man die Gleichung (9) nach α_1 auf, so wird

$$\alpha_1 = \frac{\log 1-q}{\log \frac{(1-q)\beta_1}{q + (1-q)\beta_1}} \quad (10)$$

Damit besteht also die Möglichkeit, den wahren Teilungskoeffizienten α_1 aus der Verteilung γ_1 über β_1 zu berechnen, wenn man gleichzeitig q , d. h. das Verhältnis der Menge des ausgeschiedenen Eisens zur Gesamtmenge der Schmelze kennt.

Die vorstehende Rechnung wurde unter der Annahme ausgeführt, daß die Beimengungen sich in den beiden Phasen Schmelze und Eisen im Zustande atomarer, verdünnter Lösung befinden. Trifft diese Annahme nicht zu, so können sich folgende Abweichungen ergeben:

1. Ist die Konzentration einer Beimengung in einer der Phasen so groß, bzw. ihre Löslichkeit so klein, daß eine Ausscheidung von fester Beimengung in dieser Phase stattfindet, so stellt γ_1 und damit auch β_1 nicht mehr die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den Phasen dar. Findet die Ausscheidung der festen Beimengung z. B. in dem Eutektikum statt, so bestimmt man analytisch in dieser Phase die Summe von gelöster und fester Beimengung und der Wert von γ_1 wird zu groß. Bei der Berechnung von β_1 kann es dann geschehen, daß in Gl. (2) der Wert von $(1-p_2)\gamma_1$ größer wird als $1-p_1$. Damit werden der Zähler des Bruches und der Wert von β_1 negativ. Eine Berechnung des wahren Teilungskoeffizienten α_1 ist unter diesen Umständen nicht möglich. — Tritt die Ausscheidung der festen Beimengung bei der Kristallisation des Eisens ein und geht die Beimengung dabei in die Eisenphase, so wird im Eisen zuviel von der Beimengung gefunden und der Wert von γ_1 wird zu klein. Dann kann in Gl. (2) $p_2\gamma_1$ kleiner als p_1 werden, und β_1 wird wieder negativ.

In diesen beiden Grenzfällen müssen die Versuche unter geringerem Zusatz von Beimengung fortgesetzt werden, bis vollständige

Lösung in beiden Phasen eingetreten ist, was sich durch einen Gang von γ_1 und sein schließliches Konstantwerden äußert.

2. Bei großer Konzentration einer Beimengung in der einen oder der anderen Phase kann es geschehen, daß die einfachen osmotischen Gesetze nicht mehr gelten oder daß die Lösungen nicht mehr atomar sind. In diesen Fällen wird sich ebenfalls eine Kon-

zentrationenabhängigkeit von γ_1 zeigen und mit steigender Verdünnung wird γ_1 einem Grenzwert zustreben.

Dieselben Rechnungen, die hier für die Verteilung einer Beimengung zwischen dem Eutektikum und dem Eisen des Regulus ausgeführt wurden, lassen sich auf die Trennungsergebnisse des Eutektikums selbst anwenden. Als die eine Phase hat dabei das Eisensulfid mit dem in ihm gelösten Eisen (7%) zu gelten, als die andere das eutektische Eisen.

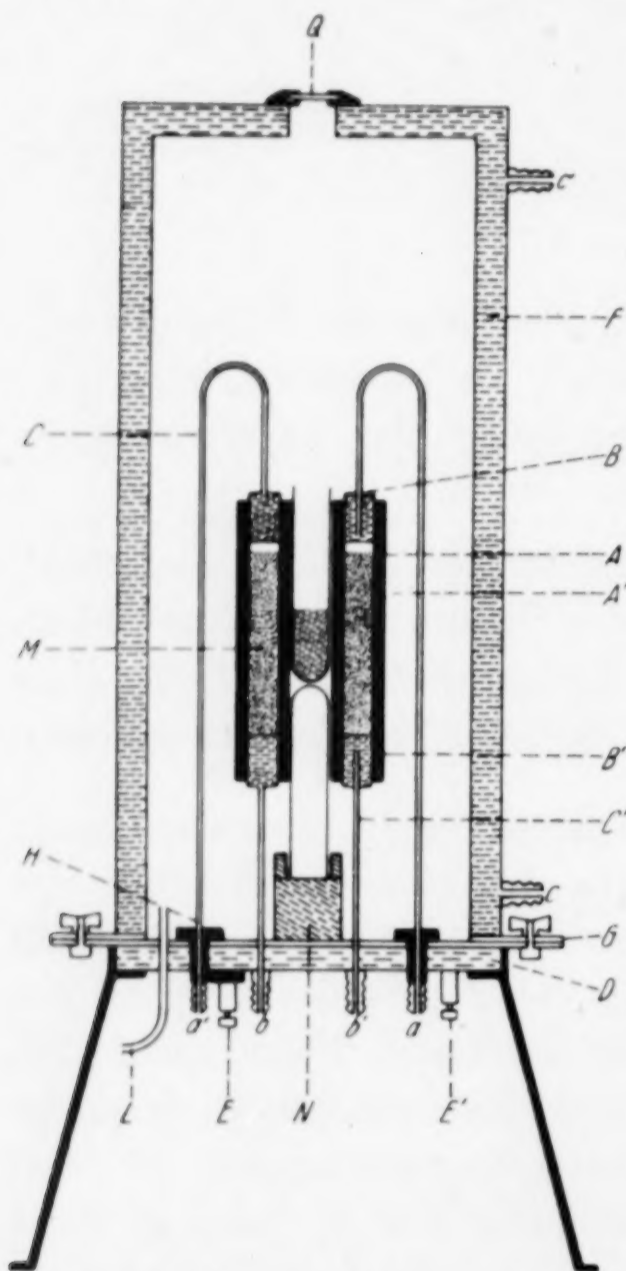


Abb. 2. Durchschnitt des elektrischen Vakuumofens

III. Versuchsanordnung

Bei der Herstellung der Versuchsschmelzen sollte die Einwirkung der Luft auf das heiße Schmelzgut vermieden werden. Es wurde daher ein elektrischer Vakuumofen konstruiert.

Dieser Ofen ist in der Abb. 2 im Durchschnitt wiedergegeben. Als Heizwiderstand dienten zwei

konzentrisch angeordnete Kohlerohre A und A' von je 170 mm Länge, 6 mm Wandstärke und 27 bzw. 75 mm lichter Weite. Der Raum zwischen den Rohren war mit Kohlegrieß gefüllt. In die Enden der Kohlerohre waren die beiden ringförmigen hohlen Kupferelektroden B und B' gespannt. Diese Elektroden wurden von je einem Paar Kupferrohren C und C' getragen, die gleichzeitig zur Stromführung und zur Leitung des Kühlwassers benutzt wurden. Die Zuleitungen C und C' waren auf der doppelwandigen eisernen Grund-

platte *D* befestigt, und zwar waren die Zuleitungen für die untere Elektrode eingelötet, während die für die obere Elektrode durch Fiberrohre und Gummiringe von der Grundplatte isoliert waren. Der Strom wurde durch die Klemmen *E* und *E'* zugeführt. Bei Gebrauch des Ofens wurden zunächst die Kohlenrohre *A* und *A'* auf die untere Elektrode *B'* gesetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Flächen der Kohlen und der Elektrode in gutem Kontakt standen. Dann wurde der Kohlegrieß eingefüllt und seine Menge und Füllhöhe so bemessen, daß die Heizeinrichtung den günstigsten Widerstand erhielt. Hierauf wurde die obere Elektrode *B* aufgesetzt und die Zuführungen *C* in der Grundplatte mittels der Fiberisolationen *H* verschraubt. Nach dem Einsetzen des Tiegels *M* mit dem Schmelzgut wurde die Haube *F* aufgesteckt. Diese Haube (570 mm Höhe) bestand aus verzinktem Eisenblech, sie war doppelwandig und besaß im Innern zur Versteifung und zur Verteilung des Kühlwassers eine Anzahl Eisenrippen. An dem unteren Teil der Haube *F* war ein breiter geschliffener Eisenring *G* gelötet, mit dem die Haube auf der Grundplatte *D* stand. Zur Dichtung und Befestigung dienten ein Gummiring und 6 Flügelschrauben. Die obere Fläche der Haube war durchbrochen und mit einer Quarzplatte *Q* verschlossen, durch die der Schmelzvorgang beobachtet und die Temperatur des Gutes gemessen werden konnte.

Die Kühlung des Ofens erfolgte in drei Zweigen: Die obere Elektrode wurde — isoliert von der Grundplatte — vom Wasser in der Richtung *a* — *a'* durchflossen, die untere Elektrode und mit ihr die Grundplatte wurden in der Richtung *b* — *b'* durchströmt und die Haube erhielt ihr Kühlwasser in der Richtung *c* — *c'*.

Der Heizstrom wurde der städtischen Leitung entnommen (380 Volt Wechselstrom) und durch einen Umformer¹⁾ auf niedrigere Spannung und hohe Stromstärke transformiert. Bei 50 Amp. primär war die Klemmspannung zwischen *E* und *E'* 5 Volt. Der evakuierte Ofen erreichte dann in etwa 15 Minuten eine Temperatur von 1650° C. Die Temperaturen wurden mit einem geeichten optischen Pyrometer bestimmt. Bei Abschaltung des elektrischen Stromes kühlte sich der Ofen in einer halben Stunde auf Zimmertemperatur ab. Sollte die Abkühlungszeit verlängert werden, so wurden steigende Vorschaltwiderstände in den Primärkreis eingeschaltet. Es konnte dann eine kleinste Abkühlungsgeschwindigkeit von 7° C pro Stunde erreicht werden.

¹⁾ Für die Überlassung des Transformators sind wir der Firma Siemens & Halske und insbesondere Herrn Dr. MATTHIES, Berlin, zu Dank verpflichtet.

Die Ausgangsstoffe für die Schmelzen — Eisen, Eisensulfid und Zusätze — lagen stets als feine Pulver vor. Sie wurden gut durchgemischt und in einer hydraulischen Presse unter 150 Atm. zu Pastillen von je 4 g gepreßt. Diese Pastillen wurden in dem Tiegel *M* aus Sintertonerde aufgeschichtet. Der Tiegel stand auf einem zweiten aus dem gleichen Material so, daß sein Boden sich in der Nähe der heißesten Stelle des Heizrohres befand. Bei langsamem Anheizen erfolgte dann der Schmelzvorgang von unten her, so daß die oberen Pastillen allmählich nachrutschten. Unterhalb des zweiten Tiegels befand sich der ausgehöhlte Tonblock *N*, der bei einem Zerbrechen von *M* die Schmelze aufnehmen konnte.

Nach dem Aufsetzen der Haube *F* wurde die Luft aus dem Ofen durch das Rohr *L* mit einer Ölpumpe entfernt. Beim Erhitzen entwichen zuerst merkliche Mengen von Gasen, nach ihrer Entfernung betrug der Gasdruck im Ofen stets etwa 0,01 mm Hg.

Das Anheizen wurde so langsam vorgenommen, daß die hier verwendete Höchsttemperatur von 1550° C in einer Stunde erreicht war. Auf dieser Temperatur wurde der Ofen 1—6 Stunden gehalten und dann in dem Intervall von 1550—985° C (dem Erstarrungspunkt des Eutektikums) langsam abgekühlt, die Abkühlungszeiten in diesem Gebiet betrugen 6—60 Stunden; sie wurden so groß gewählt, um den ausfallenden Eisenkristallen Zeit zum Absetzen zu lassen. Unterhalb 985° C — nachdem alles erstarrt war — konnte die weitere Abkühlung nach Abschalten des Stromes schnell erfolgen.

IV. Die Aufbereitung des Schmelzgutes

Nach der völligen Abkühlung wurde der Ofen mit Luft gefüllt, die Haube *F* abgenommen und der Tiegel *M* mit dem Schmelzgut aus dem Kohlerohr *A* gezogen. Beim Zerschlagen des Tiegels zeigte das Schmelzgut meist die in der Abb. 3 wiedergegebene Form.

Am unteren Ende saß der blanke Regulus und über ihm die mattschwarze eutektische Schicht, die bei den Versuchen mit reinem FeS an ihrer Oberseite keinerlei Schlacke erkennen ließ. Das Schmelzgut wurde als Ganzes gewogen (m_0). Hierauf wurde die eutektische Schicht mit Hilfe eines Meißels vom Regulus abgesprengt. Da es bei allen Versuchen über die Teilungskoeffizienten darauf ankam, daß das Eutektikum kein überschüssiges Eisen mehr enthielt, mußte festgestellt werden, ob die Zusammensetzung des Eutektikums den richtigen Grenzwert hätte und an allen Stellen dieselbe war.

Zu diesem Zwecke wurde der Eisensulfid-Zylinder in 4 Scheiben zerlegt und an einer Probe jeder Scheibe der Sulfidgehalt analytisch festgestellt. Für die Auswertung der Verteilung der Beimengungen wurden nur solche Schmelzen verwendet, bei denen die Zusammensetzung in allen 4 Scheiben dieselbe war. — LOEBE und BECKER hatten gefunden, daß das Eutektikum 84,6% FeS und 15,4% Fe enthält. Bei unseren Versuchen war der FeS-Gehalt stets etwas geringer, er schwankte zwischen 83,9 und 84,2%. Wir haben nicht untersucht, woher dieser Unterschied kommt, werden aber bei der



Abb. 3. Form des Schmelzgutes

Berechnung der wahren Teilungskoeffizienten stets die an der betreffenden Schmelze ermittelten Zusammensetzungen der Eutektika benutzen. Bei gut gelungenen Schmelzen und bei vorsichtigem Arbeiten konnte die Trennung der beiden Phasen so gut durchgeführt werden, daß bis auf eine kleine Zwischenschicht keiner der Phasen mehr Teile der andern anhafteten. Regulus (m) und eutektische Schicht ($m_0 - m$) wurden dann einzeln gewogen. Die genannte Zwischenschicht zwischen dem reinen Eutektikum und dem Regulus wog 0,1—0,2 g; ihr Sulfidgehalt wurde bestimmt und ihr berechneter Metallgehalt dem Gewicht des Regulus zugeschlagen; für die chemische Anreicherung wurde diese Schicht nicht benutzt. Da beim Ablösen des Gutes vom Tiegel kleine Teile des Eutektikums hängen blieben, wurden die Gewichte m_0 und m nur auf 0,05 g bestimmt. Der Fehler der hierdurch in die Bestimmung der Verteilung γ_1 getragen wird, dürfte etwa 1% betragen.

Der Regulus wurde mit der Säge in zwei gleiche Teile zerschnitten und die Schnittflächen in einzelnen Fällen poliert und geätzt. Dann wurden die Teile im Stahlmörser zerstampft. Wir

überzeugten uns in allen Fällen durch spektroskopische Prüfung, daß weder die Säge noch der Mörser Mengen der Zusätze enthielten, die die Konzentration der in der Schmelze enthaltenen Beimengungen beeinflussen konnten.

Die Stücke des Eutektikums wurden ebenfalls im Mörser zerkleinert und in der Achatschale zu Pulver zerrieben. Von der Gesamtmenge des Eutektikums wurde etwa ein Drittel für die chemische Verarbeitung zurückgestellt und der größere Teil zur Trennung der beiden in ihm enthaltenen Phasen Eisensulfid und Eisen verwendet. Da FeS und Fe verschiedene spezifische Gewichte haben, lag es nahe, die Trennung durch Schlämmen zu versuchen. Diese Methode erwies sich als brauchbar; sie soll bei der Trennung anderer Systeme später näher beschrieben werden. — Für den Fall des Eisens ließ sich aber die magnetische Trennung, die auf dem geringen Magnetismus des FeS und dem starken des Fe beruht, noch besser gebrauchen.

Zur magnetischen Trennung wurde ein Elektromagnet benutzt, der aus einem zylindrischen Weicheisenkern mit einer Wicklung bestand. Das eine Ende des Magneten war plan geschliffen und wurde mit einer Papierschicht überklebt. Bei der Trennung arbeiteten wir mit zwei verschiedenen Polstärken, die durch die Stärke des die Wicklung durchfließenden Stromes hergestellt wurden. Im folgenden werden diese Polstärken mit schwach und stark bezeichnet.

Das pulverisierte Eutektikum wurde in dünner Schicht auf eine Glasplatte ausgebreitet (Fraktion 0 des Schemas). Dann wurde der Elektromagnet mit schwacher Polstärke aufgesetzt und der Strom durch einen Taster mehrfach ein- und ausgeschaltet. Dabei sammelten sich die stark magnetischen Teilchen des Eutektikums an dem Pol. Hierauf wurde der Magnet bei Stromdurchgang abgehoben und leicht geklopft, so daß ein Teil der mitgenommenen Partikel wieder abfiel. Die am Magnetpol verbliebenen Teilchen wurden auf einer zweiten Glasplatte gesammelt. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis keine merkliche Menge mehr vom Magneten mitgenommen wurde. So entstand Fraktion 3, die vor allem die am stärksten magnetischen Teilchen enthielt. Danach wurden mit großer Polstärke die schwächer magnetischen Partikel aus dem Eutektikum entfernt, sie ergaben gesammelt Fraktion 2. Zurück blieben die unmagnetischen Bestandteile, Fraktion 1. Die chemische Untersuchung der drei Fraktionen zeigte, daß 1 einen Eisensulfidgehalt von etwa 90% aufwies, während 3 ungefähr 50% FeS enthielt.

Zur weiteren Anreicherung wurde die Fraktionierung mit den drei Anteilen in der beschriebenen Weise noch zweimal wiederholt. Dabei entstanden nacheinander die Fraktionen 4—6 und 7—9. In der Abb. 4 ist der Verlauf der Trennung schematisch dargestellt. Die Linien zeigen den Gang der stark magnetischen Teile (starke Linien), der schwach magnetischen Partikel (schwache Linien) und der unmagnetischen Bestandteile (gestrichelte Linien) an. Unter jeder Fraktion stehen die bei einer Versuchsreihe ermittelten FeS-Gehalte. Die unmagnetische Fraktion 7 wurde mit *U* bezeichnet. Ihr FeS-Gehalt von etwa 95% ließ sich durch weitere Fraktionierung nicht

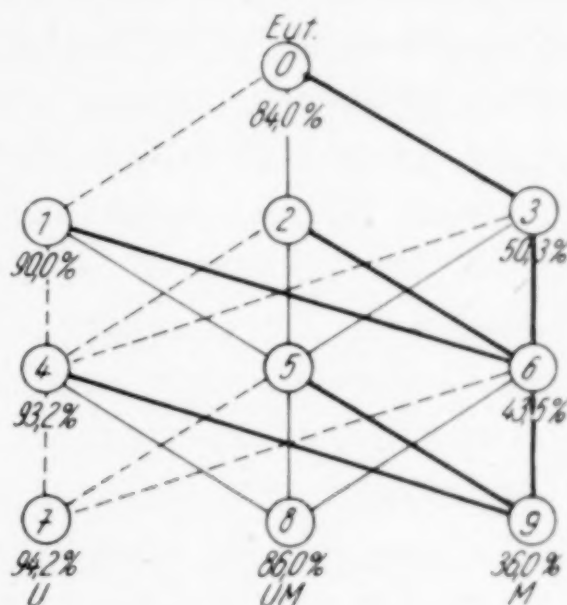


Abb. 4. Verlauf der Trennung der Fraktionen

mehr erhöhen. Es scheint danach, daß das FeS in den untersuchten Fällen etwa 5% Fe gelöst enthielt. Die am stärksten magnetische Fraktion 9 (*M*) besaß etwa 34—40% FeS, ihr Sulfidgehalt konnte durch weitere Fraktionierung nicht weiter herabgedrückt werden. Die mittlere Fraktion *UM* zeigte nahezu die Zusammensetzung des Eutektikums.

In den so erhaltenen Teilen des Schmelzgutes, in der Metallphase (im folgenden *Met* genannt), im unmagnetischen Teil (*U*) und im magnetischen Teil (*M*) des Eutektikums und im gesamten Eutektikum (*Eut*) sollten die Konzentrationen der zugesetzten Beimengungen ermittelt werden. Da es sich bei diesen Beimengungen um 8 Elemente der Mo—Re—Pt-Gruppe handelte, deren Konzentration in einigen der Phasen außerordentlich gering war, wäre eine chemische Bestimmung der einzelnen Metalle bei dem geringen Gewicht der Schmelze unmöglich gewesen. Es kamen also für die Analyse nur die röntgenspektroskopische und die optisch-spektroskopische Methode

in Frage. Beide Methoden wurden für alle Bestimmungen zur gegenseitigen Kontrolle benutzt¹⁾. Die optische Methode, die sich durch besonders große Empfindlichkeit auszeichnet, ließ sich auf die oben genannten Produkte der Schmelzen ohne weiteres direkt anwenden. Die röntgenspektroskopische Methode konnte in allen den Fällen direkt benutzt werden, in denen die Konzentration der Beimengungen größer als 10^{-3} war; in allen anderen Fällen mußte der röntgenspektroskopischen Bestimmung eine chemische Anreicherung vorangehen.

In dem vorliegenden Falle war die chemische Anreicherung verhältnismäßig einfach. Sie basierte auf dem verschiedenen Verhalten des Eisens einerseits und der 8 Zusätze andererseits gegenüber Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Die 8 Zusatzelemente Mo, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt bilden säurebeständige Sulfide. Allerdings führt die direkte Fällung durch Schwefelwasserstoff nicht immer zur quantitativen Abscheidung; so bleiben Ir, Mo, Re, Os, Ru und Rh — vor allem, wenn sie in großer Verdünnung vorliegen — teilweise in Lösung. Es wurden daher zwei Verfahren angewandt, die bereits früher mit Erfolg benutzt waren²⁾.

Die, wie oben beschrieben, getrennten und gepulverten Schmelzprodukte wurden mit 20% iger HCl am Rückflußkühler einige Stunden gekocht. Dabei löste sich der größte Teil des Eisens bzw. Schwefeleisens auf. Ungelöst zurück blieben kleine Mengen der Zusatzmetalle oder ihre Sulfide und Eisenphosphide. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Schwefelammon versetzt. In diese Lösungen wurde nun langsam HCl eingetropft, bis der größte Teil des Eisens wieder gelöst war. Dann befanden sich die Zusätze bei dem noch ungelösten Eisensulfid. Durch Regulierung des Säurezusatzes konnten nahezu beliebige Anreicherungsfaktoren der zugesetzten Schwermetalle erhalten werden. War die Konzentration der Zusatzmetalle in der Lösung sehr klein, so entzog sich ein Teil des Ir, Mo und Os der Fällung. In solchen Fällen wurde der sauren gekochten Lösung eine kleine Menge reinen Quecksilberchlorids zugesetzt. Bei der Ansäuerung der schwefelammonhaltigen Lösung verblieben dann alle Zusätze quantitativ beim Quecksilbersulfid.

¹⁾ Eine genaue Beschreibung der angewandten Methoden wird in einer folgenden Untersuchung gegeben werden.

²⁾ Vgl. IDA NODDACK u. WALTER NODDACK, Arkiv för Zoologie, 32, Ser. A, Nr. 4, S. 1, Stockholm, K. Svenska Vetenskapsakademien.

Die Fällungen und Rückstände wurden von der Lösung durch Zentrifugieren getrennt, gewaschen und im Wasserstoffstrom erhitzt. Dabei verdampfte das Quecksilbersulfid und der nichtflüchtige Rest enthielt alle Zusätze in konzentrierter Form. Die so erzielten Anreicherungs faktoren betrugen bei einer Ausgangsmenge von 5—10 g zwischen 50 und 1000, so daß selbst Konzentrationen von 10^{-6} im Ausgangspräparat der quantitativen röntgenspektroskopischen Analyse zugänglich wurden.

V. Vorversuche

Bevor wir mit den eigentlichen Schmelzversuchen begannen, stellten wir eine Reihe von Untersuchungen an, die sich mit der Reinheit der verwendeten Materialien, mit ihrem Verhalten im Schmelzofen und mit der Trennbarkeit der Phasen beschäftigten.

Als Eisen benutzten wir durchweg ein sogenanntes reines Eisenpulver (Ferr. pulv. p. a. von MERCK). Das Eisen zeigte bei chemischer, röntgenspektroskopischer und optisch-spektroskopischer Untersuchung keine erkennbaren Mengen von Alkalien und Erdalkalien; es enthielt $5 \cdot 10^{-4}$ Si, $1 \cdot 10^{-4}$ Ti, $1 \cdot 10^{-5}$ P und etwa je $1 \cdot 10^{-4}$ Ni, Cu und Co, ferner geringe Mengen von V, Mo, Cr, Ag, Sn und Pb, die ungefähr die Konzentration von 10^{-5} je Element hatten. Eine genauere Bestimmung dieser Verunreinigungen war für den vorliegenden Zweck nicht notwendig. Vor der Verwendung wurde das Eisen in Porzellanschiffchen eine Stunde lang im Wasserstoffstrom bei 1000°C reduziert. Dabei zeigte sich stets eine Gewichtsabnahme, die einem Oxydgehalt von etwa 2% entsprach.

Als Schwefeleisen verwendeten wir für eine Reihe von Schmelzen ein technisches Produkt (FeS von MERCK, p. a). Dieses Schwefeleisen enthielt nach der Analyse 78% FeS, 12% Fe_2O_3 und 10% Fe. Beim Schmelzen im Vakuumofen gibt das Sulfid SO_2 ab, da das Eisen-II-Sulfid und das Eisen-III-oxid miteinander reagieren¹⁾. Das dabei entstehende FeO sollte mit dem FeS ein Eutektikum bilden²⁾. Bei unseren Versuchen konnten wir die Bildung eines derartigen Eutektikums nicht mit Sicherheit beobachten. Das oxydhaltige Sulfid greift langsam die Tiegelwand an; auf der erstarrten Sulfidschmelze entsteht eine Schlacke, die Eisen und Aluminium enthält, und das Sulfid reinigt sich bei längerem Schmelzen immer mehr

¹⁾ F. MARTIN, O. FUCHS; Z. anorg. allg. Chem. 125 (1922), 312.

²⁾ S. WOLOGDIN bei P. TSCHIRWINSKY: C.-Min. 1927, A, 203.

vom Oxyd, so daß es nach 4stündigem Schmelzen nur noch 2% FeO enthält. Schwefelt man das beschriebene technische Eisensulfid im Stickstoffstrom auf, so wird das freie Eisen vollkommen sulfurisiert, es bleibt aber noch ein Oxydgehalt von etwa 5% übrig. Auch mit derartigem Schwefeleisen wurden einige Schmelzen ausgeführt. Weiterhin stellten wir ein reines Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von reinem sublimierten Schwefel mit dem vorher beschriebenen Eisenpulver unter Luftabschluß dar. Bei geeigneter Wahl der Mengen entsteht leicht ein FeS, in dem das Verhältnis $\text{Fe}:\text{S} = 1,00$ ist und in dem sich keinerlei Oxyd findet. Dennoch stellt dieses Schwefeleisen keine einheitliche Verbindung dar, sondern enthält meist FeS, FeS₂ und Magnetkies. Alle drei Bestandteile lassen sich auf magnetischem oder chemischem Wege nachweisen und trennen. Schmilzt man aber dieses Gemisch mit geringem Schwefelzusatz eine Stunde lang bei 1400° C im Vakuumofen, so bildet sich ein einheitliches FeS, das keine anderen Eisensulfide mehr aufweist. [Bei längerem Schmelzen (4—6 Stunden) entweicht ein wenig Schwefel und das Eisen befindet sich dann in molekularem Überschuß¹⁾]. — Das so hergestellte FeS wurde gepulvert und für die meisten Schmelzen verwendet.

Reines Schwefeleisen und Eisen griffen bei dem Schmelzvorgang die Wandung des Tiegels aus Sinterkorund nur wenig an; in den Schmelzprodukten ließ sich zwar stets Aluminium nachweisen, doch war seine Menge so gering ($\sim 10^{-4}$), daß es auf die Verteilung der Beimengungen keinen Einfluß haben dürfte.

Die Zustandsdiagramme des Eisens mit einzelnen der hier verwendeten Beimengungen sind nur zum Teil bekannt. Es wurde daher untersucht, ob sich die Beimengungen in der benutzten Konzentration in Eisen lösen. 10 g Fe wurden mit je 0,100 g der Elemente Mo, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt versetzt und die Mischung eine Stunde im Vakuumofen bei 1600° C geschmolzen. Der erstarrte Regulus wurde durchgeschnitten, die Schnittflächen poliert und in verschiedener Weise geätzt. Bei mikroskopischer Betrachtung der Ätzflächen ergab sich kein Anhalt dafür, daß die Zusätze irgendwelche Konzentrationsstellen bilden. Dann wurden vom oberen und vom unteren Teil des Regulus je eine Probe abgefeilt und röntgenspektroskopisch untersucht. Innerhalb der Fehlergrenzen der Methode ($\pm 4\%$) waren die Gehalte beider Proben an Bei-

¹⁾ Vgl. W. TREITSCHKE u. G. TAMMANN: Z. anorg. Chem. 49 (1906), 323.

mengungen konstant, so daß keine nachweisbare Saigerung eingetreten war.

Schließlich wurde die wichtige Frage nach der Trennung der Phasen Eisensulfid und Eisen untersucht. Bekanntlich ist die Schmelzlösung des Gemisches von reinem FeS und Fe schon weit oberhalb des Erstarrungspunktes des Eutektikums so zähe, daß eine saubere Trennung in die Phasen Eisensulfid und Eisen meist nicht eintritt¹⁾. Zur Prüfung der Verhältnisse wurde ein Gemisch von 30 g FeS und 10 g Fe im Ofen auf 1500° C erhitzt und die Abkühlung bis zur Erstarrung des Eutektikums bei 985° in einer Stunde durchgeführt. Die erstarrte Schmelze zeigte keine brauchbare Trennung der Phasen. Unter dem Mikroskop waren einzelne Eisenkristalle erkennbar, die aber über den ganzen Schmelzkuchen gleichmäßig verteilt waren. Die magnetische Trennung ergab einen eisenreichen Teil, der etwa 92% Fe enthielt, und eine sulfidische Fraktion, die 85% FeS aufwies. Bei einem zweiten und dritten Versuch wurde die Abkühlungszeit auf 6 und auf 60 Stunden ausgedehnt. Beim 6-Stundenversuch zeigte sich eine Anreicherung der Eisenkörner nach unten hin und beim 60-Stundenversuch hatte sich im unteren Teil des Tiegels ein Eisen angehäuft, das (ohne magnetische Trennung) 90% Fe enthielt. — Es scheint danach so, als wenn man bei genügend langer Abkühlungszeit auch bei reinem FeS und Fe zu einer Trennung der Phasen kommen könnte. Diese Abkühlungszeiten dürften aber Wochen oder Monate betragen.

Bei unseren Versuchen ließ sich zwar durch magnetische Trennung eine weitgehende Anreicherung des Eisens und des Eisensulfids erreichen und man konnte durch Analyse dieser Fraktionen auf ihre Beimengungen hin Verteilungen zwischen den Fraktionen messen; da aber eine Trennung des primär ausgeschiedenen Eisens von dem eutektischen nicht möglich war, lieferten diese Messungen nur die Richtung und die Reihenfolge der Teilungskoeffizienten, aber nicht ihre absoluten Größen (vgl. Abschnitt VI).

Aus diesen Gründen benutzten wir das System reines FeS—Fe für die weiteren Messungen nicht mehr.

Nun kennt man eine ganze Reihe von Zusätzen, die schon in verhältnismäßig kleiner Konzentration in dem System FeS—Fe eine Trennung der Phasen bewirken²⁾. Diese bessere Phasentrennung

¹⁾ Vgl. W. TREITSCHKE u. G. TAMMANN: Z. anorg. Chem. **49** (1906), 323.

²⁾ Vgl. R. VOGEL, Naturwiss. **27** (1939), 761.

beruht teils auf der Entstehung einer Mischungslücke im flüssigen Zustande und z. T. wohl auch auf der Herabsetzung der Zähigkeit der Schmelze. Einer der am längsten bekannten derartigen Zusätze ist der Phosphor. Wir setzten daher den Schmelzmischungen Gehalte von etwa 0,3—1% P zu und erhielten so schon bei Abkühlungszeiten von 1 Stunde leicht eine saubere Trennung der Phasen in Regulus und Stein. Das Metall zeigte bei diesen Versuchen noch einen Sulfidgehalt von 4—6%. Der Stein besaß etwa 80% Sulfid, also noch nicht ganz die verlangte Zusammensetzung des Eutektikums mit 85% FeS. Daraufhin verlängerten wir, wie vorher beschrieben, die Abkühlungszeiten auf 8 und auf 60 Stunden. Bei den längsten Abkühlungszeiten sank der Sulfidgehalt des Regulus auf 0,6—2,0% und der FeS-Gehalt des Steines stieg auf 83,5—84%. Da diese Daten eine einwandfreie Messung der γ -Werte und damit eine Berechnung der α -Werte ermöglichten, behielten wir bei allen weiteren Schmelzen dieser Untersuchung die genannten Bedingungen bei.

VI. Resultate der Schmelzversuche

Insgesamt wurden 30 Schmelzen mit den Beimengungen Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir und Pt ausgeführt. Bei jeder einzelnen Schmelze waren die Konzentrationen der 8 Zusätze einander annähernd gleich, in den verschiedenen Versuchen änderten wir aber die Einzelkonzentrationen zwischen $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $2,5 \cdot 10^{-5}$, so daß die eventuelle Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Konzentration in weiten Grenzen verfolgt werden konnte. Von den Versuchsbedingungen wurden die Herstellung und Mischung der Präparate, die Dauer des Anheizens und die Höchsttemperatur (1550° C) immer konstant gehalten, während die Zeit für die Einhaltung der Höchsttemperatur und die Dauer der Abkühlung in der beschriebenen Weise verändert wurden.

Die ersten Versuche wurden, wie in Abschnitt V angegeben, mit reinem FeS und Fe — ohne P-Zusatz — ausgeführt. Die thermische Trennung der Schmelzen in Eutektikum und Regulus war auch bei den längsten Abkühlungszeiten unvollkommen. Die gemessenen Verteilungen γ und die mit Hilfe von Gl. (2) berechneten Verteilungen β zeigten, daß alle Zusätze vorzugsweise in das Eisen des Regulus wanderten, und zwar war die Reihenfolge der Verteilungen dieselbe und ihre absolute Größe ähnlich wie die später zu besprechende.

Da aber die Berechnung der wahren Teilungskoeffizienten α aus den geschilderten Gründen nicht möglich war, verzichten wir auf die Wiedergabe der einzelnen Daten.

Die Versuche mit technischem (oxydhaltigem) Eisensulfid ergaben Verteilungen γ und β und Teilungskoeffizienten α , die innerhalb der Fehlergrenzen mit den weiter unten besprochenen völlig übereinstimmten, ein Zeichen dafür, daß ein geringer Oxydgehalt der Schmelze auf die Verteilung der hier verwandten Beimengungen keinen merklichen Einfluß hat. Da wir aber die Grenze des zulässigen Oxydgehaltes nicht bestimmt haben, sollen auch diese Daten nicht wiedergegeben werden, sondern es sollen nur Messungen beschrieben werden, die mit oxydfreiem FeS angestellt wurden.

Bei den folgenden Versuchsreihen wurde den Schmelzmischungen stets ein Gehalt von 1% Phosphor zur besseren Trennung der Phasen zugegeben. Da die Möglichkeit bestand, daß dieser verhältnismäßig große P-Zusatz eine Veränderung der Teilungskoeffizienten bewirkte, wurden mehrere Reihen mit kleineren Phosphorbeigaben durchgeführt. Diese Versuche zeigten, daß eine Herabsetzung des P-Gehaltes der Schmelze von 1,0 auf 0,3% keine erkennbare Änderung der Teilungskoeffizienten ergibt.

In der Tabelle 1 sind die Resultate eines Schmelzversuches wiedergegeben, bei dem eine verhältnismäßig große Masse an Zusätzen verwendet wurde.

Über den Spalten der Tabelle stehen die Größen m_0 usw., die zur Berechnung des wahren Teilungskoeffizienten aus der gemessenen Verteilung dienten und deren Bedeutung aus dem Abschnitt II zu entnehmen ist. Spalte I zeigt die Art der Zusätze, Spalte II die eingewogenen Mengen, die als Metalle zugesetzt wurden. In der Spalte III sind die Prozentgehalte an Beimengungen angeführt, wie sie sich aus der röntgenspektroskopischen Analyse ergaben. — Das Anreicherungsprodukt wurde nach der in Abschnitt III beschriebenen Methode dargestellt. — In der Spalte IIIa wurde mit Hilfe des Anreicherungs-faktors aus den Werten von III der Gehalt des Eutektikums an Beimengungen berechnet $= c_1$. Spalte IVa zeigt die Gehalte des Regulus an Beimengungen $= c_2$. Dieser Gehalt war so groß, daß er ohne Anreicherung direkt röntgenspektroskopisch bestimmt werden konnte. Spalte V enthält die gemessene Verteilung $\gamma_1 = \frac{c_1}{c_2}$. Die thermische Trennung in Eutektikum und Eisen war bei diesem Ver-

Tabelle 1

Schmelze Nr. I

$m_0 = 40,50 \text{ g}$ $p_1 = 0,839$ Anreicherungsprodukt
 $m = 8,40 \text{ g}$ $p' = 0,017$ des
 $q = 0,207$ $p_2 = 0,02$ Eutektikums = 149 mg aus 10 g
Abkühlungszeit 8 Stunden

I	II	III	IIIa	IVa	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des eut. Anreicherungs- prod. an Bei- mengung in %	Gehalt des Eutektikums an Beimengung = c_1	Gehalt des Metalls an Beimengung = c_2	γ_1	β_1	α_1
Mo	105,0	5,60	$8,34 \cdot 10^{-4}$	$87,1 \cdot 10^{-4}$	0,0958	0,0939	0,175
Ru	100,2	2,15	3,20. "	106,8. "	0,0300	0,0294	0,101
Rh	103,5	3,25	4,84. "	100,6. "	0,0481	0,0471	0,124
Pd	92,0	10,40	15,50. "	47,9. "	0,324	0,3171	0,386
Re	94,0	1,05	1,56. "	113,1. "	0,0138	0,0135	0,077
Os	105,5	0,80	1,19. "	114,5. "	0,0104	0,0102	0,071
Ir	92,1	1,20	1,79. "	106,3. "	0,0168	0,0165	0,082
Pt	49,0	1,55	2,31. "	50,7. "	0,0456	0,0447	0,121

Tabelle 2

Schmelze Nr. II

$m_0 = 43,00 \text{ g}$ $p_1 = 0,840$ Anreicherungsprodukt
 $m = 9,00 \text{ g}$ $p' = 0,0085$ des
 $q = 0,209$ $p_2 = 0,01$ Eutektikums = 136 mg aus 10 g
Abkühlungszeit 60 Stunden

I	II	III	IIIa	IVa	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des eut. Anreicherungs- prod. an Bei- mengung in %	Gehalt des Eutektikums an Beimengung = c_1	Gehalt des Metalls an Beimengung = c_2	γ_1	β_1	α_1
Mo	98,0	5,65	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$78,8 \cdot 10^{-4}$	0,0975	0,0965	0,178
Ru	96,9	2,40	3,26. "	97,6. "	0,0334	0,0331	0,107
Rh	100,0	3,55	4,83. "	92,0. "	0,0525	0,0520	0,130
Pd	103,9	12,40	16,86. "	48,6. "	0,347	0,344	0,411
Re	94,8	1,10	1,50. "	102,7. "	0,0146	0,0145	0,079
Os	101,0	1,00	1,36. "	104,9. "	0,0130	0,0129	0,076
Ir	94,6	1,35	1,84. "	102,6. "	0,0179	0,0177	0,085
Pt	101,5	3,30	4,49. "	94,7. "	0,0474	0,0469	0,124

such ebenso wie bei den folgenden vollständig in bezug auf das Eutektikum, denn dieses zeigte den Grenzwert von $p = 0,839$ FeS. Dagegen enthielt das Eisen noch einen kleinen Betrag von $p' = 0,017$ FeS. Daher wurden in Spalte VI nach Gl. 3 in Abschnitt II die β_1 -Werte für vollständige Trennung berechnet. Diese Werte sind nur wenig kleiner als die entsprechenden γ_1 -Werte. In Spalte VII sind nach Gl. 10 des Abschnittes II die wahren Teilungskoeffizienten α_1 berechnet.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Reproduzierbarkeit der Untersuchungsmethode geprüft. Die Einwaagen sind annähernd dieselben wie beim vorangehenden Versuch, die Resultate sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Bei einer dritten Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich die Änderung des Verhältnisses der Massen von Eutektikum und Eisen ($m_0 - m$ und m) auf die Größe der gemessenen Verteilungen γ_1 und auf die berechneten Verteilungskoeffizienten α_1 auswirkt. Die Einwaagen von Schwefeleisen und Eisen wurden so bemessen, daß ein größerer Regulus als bei den beiden vorangehenden Versuchen entstand. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angeführt.

Bei den beschriebenen drei Versuchsreihen waren die 8 Zusätze in elementarer Form verwendet worden. Dabei ergab sich die Frage,

Tabelle 3

Schmelze Nr. III

$m_0 = 39,50$ g $p_1 = 0,836$ Anreicherungsprodukt
 $m = 12,20$ g $p' = 0,017$ des
 $q = 0,309$ $p_2 = 0,02$ Eutektikums = 45,5 mg aus 10 g

Abkühlungszeit 8 Stunden

I	II	III	III a	IV a	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des eut. Anreicherungs- prod. an Bei- mengung in %	Gehalt des Eutektikums an Beimengung = c_1	Gehalt des Metalls an Beimengung = c_2	γ_1	β_1	α_1
Mo	100,5	9,25	$4,21 \cdot 10^{-4}$	$72,5 \cdot 10^{-4}$	0,0580	0,0568	0,169
Ru	96,5	2,00	0,91. "	79,9. "	0,0114	0,0112	0,100
Rh	101,0	3,85	1,75. "	78,0. "	0,0224	0,0220	0,121
Pd	100,0	29,30	13,33. "	52,1. "	0,256	0,2506	0,361
Re	99,0	0,57	0,259. "	81,4. "	0,00318	0,00312	0,074
Os	96,0	0,49	0,223. "	81,5. "	0,00274	0,00269	0,072
Ir	102,0	0,77	0,350. "	81,2. "	0,00431	0,00422	0,079
Pt	100,4	3,90	1,77. "	78,0. "	0,0227	0,0223	0,121

ob wirklich bei dem Schmelzvorgang Gleichgewichte in bezug auf die Verteilung der Beimengungen zwischen den Phasen erreicht werden oder ob vielleicht die Verwendung von metallischen Zusätzen eine Begünstigung der Verteilungen nach der Eisenseite bewirkt. Daher wurden die Beimengungen bei dem vierten Versuch als Sulfide zugesetzt. Zur Herstellung der sulfidischen Zusätze wurden aus Salzlösungen die 8 Metalle mit Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Die Sulfide wurden getrocknet und ihr Metallgehalt bestimmt. Die Ein-

Tabelle 4

Schmelze Nr. IV

$m_0 = 39,85 \text{ g}$ $p_1 = 0,842$ Anreicherungsprodukt
 $m = 10,45 \text{ g}$ $p' = 0,018$ des
 $q = 0,262$ $p_2 = 0,02$ Eutektikums = 286 mg aus 10 g

Abkühlungszeit 8 Stunden

I	II	III	IIIa	IVa	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des eut. Anreicherungs- prod. an Bei- mengung in %	Gehalt des Eutektikums an Beimengung = c_1	Gehalt des Metalls an Beimengung = c_2	γ_1	β_1	α_1
Mo	90,0	2,45	$7,01 \cdot 10^{-4}$	$65,7 \cdot 10^{-4}$	0,1066	0,1045	0,205
Ru	94,1	0,60	1,72. "	85,7. "	0,0201	0,0197	0,103
Rh	95,6	1,10	3,15. "	79,5. "	0,0396	0,0388	0,131
Pd	102,2	5,30	15,20. "	52,8. "	0,288	0,282	0,373
Re	100,0	0,30	0,858. "	89,4. "	0,00960	0,00941	0,083
Os	99,0	0,18	0,515. "	90,8. "	0,00567	0,00556	0,073
Ir	95,2	0,30	0,858. "	84,9. "	0,01011	0,00990	0,084
Pt	101,5	1,25	3,575. "	83,8. "	0,0427	0,0418	0,135

waagen der Zusätze wurden so bemessen, daß von jeder Beimengung wieder etwa 100 mg — auf Metall berechnet — zugesetzt wurden. Die Resultate stehen in der Tabelle 4.

Bei den bisherigen Versuchen war die durchschnittliche Konzentration jedes Zusatzes 100 mg. Da nun die Möglichkeit bestand, daß die Teilungskoeffizienten α_1 eine Konzentrationsabhängigkeit besitzen, wurde bei den beiden folgenden Reihen die Konzentration der Zusätze verkleinert. Beim fünften Versuch war sie fünfmal kleiner als bisher, d. h. etwa $4,4 \cdot 10^{-4}$ pro Zusatz und Einwaage. Diese Verkleinerung der zugewogenen Mengen bewirkte, daß die Konzentration der Beimengungen in der Metallphase zu gering für die direkte röntgenspektroskopische Analyse wurde. Es mußte daher auch aus der Eisenphase ein chemisches Anreicherungsprodukt hergestellt werden. Bei

der Tabelle 5 tritt daher noch eine neue Spalte IV hinzu, in der die röntgenspektroskopisch bestimmten Gehalte dieses metallischen Anreicherungsproduktes angeführt sind.

Beim sechsten Versuch wurde die Masse der Zusätze auf $2,5 \cdot 10^{-5}$ verkleinert. Die Konzentration der Beimengungen im Eutektikum und in der Eisenphase wurde dadurch so gering, daß wir auf die röntgenspektroskopische Bestimmung verzichteten und nur die optische Methode zur Bestimmung verwandten. Vom Eutektikum

Tabelle 5

Schmelze Nr. V

$m_0 = 39,40$ g $p_1 = 0,840$ Anreicherungsprodukt des Eutektikums = 50 mg
 $m = 9,70$ g $p' = 0,021$ aus 10 g
 $q = 0,246$ $p_1 = 0,025$ Anreicherungsprodukt des Metalls = 100 mg aus 1 g

Abkühlungszeit 12 Stunden

I	II	III	III a	IV	IV a	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des eut. Anreicherungsprod. an Beimengung in %	Gehalt des Eutektikums an Beimengung = c_1	Gehalt der met. Anreicherungsprod. an Beimengung in %	Gehalt des Metalls an Beimengung = c_2	γ_1	β_1	α_1
Mo	18,0	2,05	$1,03 \cdot 10^{-4}$	1,49	$14,9 \cdot 10^{-4}$	0,0694	0,0677	0,160
Ru	17,2	0,68	0,34. "	1,70	17,0. "	0,0200	0,0195	0,098
Rh	17,5	1,20	0,60. "	1,62	16,2. "	0,0371	0,0362	0,123
Pd	16,9	6,00	3,00. "	0,887	8,87. "	0,338	0,330	0,411
Re	17,2	0,40	0,20. "	1,74	17,4. "	0,0115	0,0112	0,083
Os	17,0	0,40	0,20. "	1,74	17,4. "	0,0115	0,0112	0,083
Ir	17,8	0,55	0,27. "	1,72	17,2. "	0,0157	0,0153	0,091
Pt	17,4	1,10	0,55. "	1,64	16,4. "	0,0335	0,0327	0,118

und vom Eisen wurden direkt optische Aufnahmen gemacht. Dann wurden aus beiden Phasen chemische Anreicherungsprodukte hergestellt und wiederum optisch spektroskopiert. Die Ergebnisse stehen in der Tabelle 6.

Die Spalten III und IV enthalten hier die Gehalte des Eutektikums (c_1) und des Metalls (c_2) an Beimengungen. In den folgenden Spalten stehen die γ_1 -, β_1 - und α_1 -Werte.

Im Anschluß an die hier beschriebenen 6 Versuchsreihen über die Verteilung der 8 Zusatzmetalle zwischen dem Eutektikum und dem Eisenregulus haben wir auch Untersuchungen über die Verteilungen derselben Beimengungen zwischen den Phasen Eisensulfid und Eisen innerhalb der Eutektika ausgeführt. Die eutektischen Schichten wurden — wie in Abschnitt III beschrieben — magnetisch

Tabelle 6

Schmelze Nr. VI

 $m_0 = 38,90 \text{ g}$ $m = 5,60 \text{ g}$ $q = 0,144$

Abkühlungszeit 8 Stunden

I	II	III	IV	V	VI	VII
Zusatz	Einwaage in mg	Gehalt des Eutektikums an Beimengung $= c_1$	Gehalt des Metalls an Beimengung $= c_2$	γ_1	β_1	α_1
Mo	1,0	$0,13 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,127	0,184
Ru	1,0	0,06. "	1,4. "	0,043	0,042	0,097
Rh	1,0	0,08. "	1,3. "	0,062	0,061	0,118
Pd	1,0	0,20. "	0,55. "	0,364	0,357	0,403
Re	1,0	0,05. "	1,5. "	0,033	0,032	0,085
Os	1,0	0,05. "	1,5. "	0,033	0,032	0,085
Ir	1,0	0,06. "	1,4. "	0,043	0,042	0,097
Pt	1,0	0,08. "	1,3. "	0,062	0,060	0,116

getrennt, die Trennungsprodukte chemisch angereichert und ihr Gehalt an Beimengungen spektroskopisch bestimmt. Die gemessenen Verteilungen werden im folgenden mit γ_2 bezeichnet, die Berechnung der β_2 - und α_2 -Werte erfolgte nach denselben Formeln wie bisher, da sich bei der Erstarrung und Trennung des Eutektikums in seine Komponenten im Grunde derselbe Vorgang wiederholt, wie bei der Ausscheidung des Eisens aus der sulfidischen Schmelze. In einer Hinsicht sind die hier gemessenen Verteilungen von besonderem Interesse, da sie die Berechnung der Teilungskoeffizienten α_2 bei einer bestimmten Temperatur (985°C) gestatten, während die α_1 -Werte mittlere Verteilungskoeffizienten in dem Intervall zwischen etwa 1300° und 985°C darstellen.

In der Tabelle 7 sind die Daten einer derartigen Versuchsreihe angeführt. Benutzt wurde das Eutektikum der Schmelze I (Tabelle 1). Die Einteilung der Spalten ist dieselbe wie in der Tabelle 5. Bemerkenswert ist, daß hier die β -Werte, die nach Gl.(3) in Abschnitt II berechnet wurden, merklich kleiner als die γ -Werte sind, da die Eisenfraktion sehr viel Sulfid enthält, während die Sulfidfraktion magnetisch bis zum Grenzwert angereichert werden konnte.

Außer dem Eutektikum der Schmelze I (Tab. 7) wurden noch die Eutektika der Schmelzen II und V getrennt und untersucht. Die Ergebnisse werden im einzelnen hier nicht wiedergegeben, die errechneten α_2 -Werte stehen in der Tabelle 9. — Bei allen Versuchen mit den Eutektiken war naturgemäß der Wert von q annähernd

Tabelle 7

Schmelze Nr. I

$q = 0,115 \quad p_1 = 0,942 \quad p_2 = 0,450$

Anreicherungsprodukt der unmagnetischen Fraktion = 48,3 mg aus 5 g

Anreicherungsprodukt der magnetischen Fraktion = 193 mg aus 10 g

I	II	III	IV	V	VI	VI	VIII
Zusatz	Gehalt des Anreicherungsproduktes d. unmagnet. Frakt. an Beimengung i. %	Gehalt des Anreicherungsproduktes d. magnet. Fraktion an Beimengung in %	Gehalt der unmagnet. Fraktion an Beimengung $= c_1$	Gehalt der magnetischen Fraktion an Beimengung $= c_2$	γ_2	β_2	α_2
Mo	7,60	6,40	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$12,35 \cdot 10^{-4}$	0,594	0,4457	0,478
Ru	0,30	3,50	0,290 . "	6,76 . "	0,0429	0,0241	0,066
Rh	0,45	4,70	0,435 . "	9,07 . "	0,048	0,0270	0,069
Pd	2,00	12,0	1,93 . "	23,2 . "	0,0833	0,0476	0,093
Re	0,11	1,20	0,106 . "	2,32 . "	0,0457	0,0257	0,068
Os	0,10	1,20	0,0966 . "	2,32 . "	0,0418	0,0234	0,065
Ir	0,16	1,50	0,155 . "	2,90 . "	0,0534	0,0301	0,073
Pt	0,30	1,90	0,290 . "	3,67 . "	0,0790	0,0451	0,090

konstant, da sich das Verhältnis der Massen $\frac{\text{ausgeschiedenes Eisen}}{\text{Eutektikum}}$ nicht willkürlich ändern läßt.

Zur besseren Übersicht und zur Diskussion der Ergebnisse haben wir in der Tabelle 8 alle bisher gemessenen Verteilungen γ_1 und in der Tabelle 9 alle Verteilungskoeffizienten α_1 und α_2 zusammengestellt.

Tabelle 8

Zusatz	γ_1					
	Schmelze					
	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V	Nr. VI
Mo	0,0958	0,0975	0,0580	0,1066	0,0694	0,130
Ru	0,0300	0,0334	0,0114	0,0201	0,0200	0,043
Rh	0,0481	0,0525	0,0224	0,0396	0,0371	0,062
Pd	0,324	0,347	0,2557	0,288	0,3384	0,364
Re	0,0138	0,0146	0,00318	0,00960	0,0115	0,033
Os	0,0104	0,0130	0,00274	0,00567	0,0115	0,033
Ir	0,0168	0,0179	0,00431	0,01011	0,0157	0,043
Pt	0,0456	0,0474	0,02273	0,0427	0,0335	0,062
q	0,207	0,209	0,309	0,262	0,246	0,144

Betrachten wir zunächst die γ_1 -Werte der Tabelle 8, so ergibt sich, daß alle γ_1 kleiner als 1 sind, d. h. alle 8 Zusätze haben —

Tabelle 9

	α_1							α_2			
	Schmelze						$\bar{\alpha}_1$	Schmelze			$\bar{\alpha}_2$
	Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V	Nr. VI		Nr. I	Nr. II	Nr. V	
Mo	0,175	0,178	0,169	0,205	0,160	0,184	0,179	0,478	0,510	0,460	0,483
Ru	0,101	0,107	0,100	0,103	0,098	0,097	0,101	0,066	0,060	0,064	0,063
Rh	0,124	0,130	0,121	0,131	0,123	0,118	0,124	0,069	0,065	0,072	0,069
Pd	0,386	0,411	0,361	0,373	0,411	0,403	0,391	0,093	0,098	0,105	0,099
Re	0,077	0,079	0,074	0,083	0,083	0,085	0,080	0,068	0,074	0,062	0,068
Os	0,071	0,076	0,072	0,073	0,083	0,085	0,077	0,065	0,066	0,062	0,064
Ir	0,082	0,085	0,079	0,084	0,091	0,097	0,086	0,073	0,078	0,075	0,075
Pt	0,121	0,124	0,121	0,135	0,118	0,116	0,123	0,090	0,082	0,084	0,085

unabhängig von ihrer Konzentration — die Neigung, stärker in das Eisen als in das Eutektikum zu gehen. Diese Neigung ist stets in folgender abnehmender Reihenfolge entwickelt: Pd, Mo, Rh, Pt, Ru, Ir, Re, Os. Bei jedem einzelnen Zusatz sinkt mit größer werdendem q der γ_1 -Wert, was sich besonders deutlich bei den kleinen γ -Werten zeigt. Da nach der Rechnung in Abschnitt II γ eine Funktion von q ist, läßt sich in quantitativer Hinsicht über die γ -Werte nicht mehr aussagen.

Anders steht es mit den berechneten wahren Teilungskoeffizienten α_1 in Tabelle 9: Zunächst zeigt der Vergleich zwischen den Schmelzen I und II, die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, daß sich die α_1 -Werte mit einem mittleren Fehler von $\pm 4 - 8\%$ reproduzieren lassen, auch wenn die Abkühlzeit beider Schmelzen sehr verschieden ist. Der Vergleich von I und II mit III ergibt, daß sich die Änderung der Größe von q wohl sehr stark auf γ_1 , dagegen — innerhalb der genannten Fehlergrenzen — nicht auf α_1 auswirkt. α_1 stellt also den von dem Verhältnis Regulus: Eutektikum unabhängigen Teilungskoeffizienten dar¹⁾.

Verwendet man die Zusätze nicht in Form der Metalle, sondern als Sulfide, so ergeben sich die α_1 -Werte von Schmelze IV; diese Zahlen sind — innerhalb der Fehlergrenzen — dieselben wie bei I, II und III, ein Beweis dafür, daß die Gleichgewichte für die Verteilung der Beimengungen während des Schmelzvorganges praktisch erreicht werden, gleichgültig, ob man von den Metallen oder von den Sulfiden ausgeht.

Setzt man die Konzentrationen der Zusätze von $2,5 \cdot 10^{-3}$ (in den Schmelzen I—IV) auf $4,4 \cdot 10^{-4}$ (in der Schmelze V) und auf

¹⁾ Ob sich bei extremen Größen von q (also bei der Ausscheidung von sehr wenig oder sehr viel Eisen) Änderungen zeigen, wird z. Z. noch untersucht.

$2,5 \cdot 10^{-5}$ (in Schmelze VI) herab, so ergibt sich für alle 8 Elemente ein nur sehr geringer Gang der Teilungskoeffizienten α_1 mit steigender Verdünnung. Es hat den Anschein, daß die α_1 -Werte bei Ru, Rh und Pt mit der Verdünnung ein wenig fallen, während sich bei Pd, Os und Ir vielleicht ein geringer Anstieg mit der Verdünnung bemerkbar macht. Doch sind die genannten Änderungen so klein, daß wir es z. Z. für richtiger halten, aus allen 6 Meßreihen den Mittelwert $\bar{\alpha}_1$ zu nehmen, der ebenfalls in der Tabelle 9 steht.

Aus der Unabhängigkeit der α_1 -Werte von der Konzentration läßt sich auch schließen, daß die gleichzeitige Anwesenheit der 8 Beimengungen in der Schmelze keine merkliche Beeinflussung ihrer Teilungskoeffizienten bewirkt.

Alle α_1 -Werte sind kleiner als 1, die Zusätze gehen also vorzugsweise in die Eisenphase, und zwar — wie bei den γ_1 -Verteilungen betont wurde — in der abnehmenden Reihenfolge: Pd, Mo, Rh, Pt, Ru, Ir, Re, Os. Man kann diese Reihenfolge auch in zwei Gruppen zerlegen: Bei der ersten mit den leichten Elementen sinkt α_1 von Mo zum Ru und steigt dann über Rh stark zum Pd an; bei der zweiten Gruppe der schweren Elemente fällt α_1 vom Re zum Os und steigt über Ir zum Pt an.

Berechnet man aus den gemessenen γ_2 -Verteilungen der Trennungsprodukte der Eutektika die Teilungskoeffizienten α_2 der 8 Beimengungen (Tabelle 9), so zeigen diese Werte für jedes Element ebenfalls eine bemerkenswerte Konstanz, obwohl das Eutektikum der Schmelze V etwa 5 mal weniger Beimengungen enthält als die Eutektiken der Schmelze I und II. α_1 ist also innerhalb der untersuchten Grenzen unabhängig von der Konzentration der Zusätze. Aus diesem Grunde haben wir auch hier aus den drei Versuchsreihen den Mittelwert $\bar{\alpha}_2$ genommen.

Vergleicht man die α_1 -Werte mit den α_2 -Werten, so ergibt sich folgendes Bild: Alle α_2 sind — wie die α_1 — kleiner als 1, die Zusatzelemente gehen also auch bei der Erstarrung des Eutektikums bei 985°C mehr in das eutektische Eisen als in das Eisensulfid. Auch die Zerlegung in die zwei Gruppen der leichteren und der schweren Elemente bleibt qualitativ erhalten. Dagegen ist die absolute Größe der Verteilungskoeffizienten bei 985°C eine andere, als die der mittleren zwischen 1300 und 985°C . Mo zeigt als einziges Element einen merklichen Anstieg, alle anderen Zusätze haben kleinere Teilungskoeffizienten. Am stärksten ist der Abfall beim Pd, das

vom ersten Platz auf den zweiten sinkt und sich jetzt viel besser in die Gruppe der Platinmetalle einordnet als bei den α_1 -Werten.

Nach den bisher vorliegenden Resultaten dürfte die in Abschnitt II aufgeworfene Frage, ob die Teilungskoeffizienten der 8 Beimengungen mehr von dem Eisengehalt der Schmelze oder von der Temperatur abhängen, dahin zu beantworten sein, daß die Temperatur einen merklichen, aber nicht sehr großen Einfluß hat, während der Einfluß des Eisengehaltes der Schmelze — innerhalb der hier untersuchten Grenzen — nicht erkennbar ist und wahrscheinlich gering sein wird.

Auf die Schlüsse, die sich aus den vorliegenden Resultaten in geochemischer, geologischer und mineralogischer Hinsicht ergeben, soll an anderer Stelle eingegangen werden.

Freiburg i. Br., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1940.

Verwendung des Ammoniak-Extraktionsverfahrens bei Hydroxyden und Oxydhydraten

VON WILHELM BILTZ

Nach Versuchen von GUSTAV ADOLF LEHRER und OTTO RAHLFS

Mit 10 Abbildungen im Text

Die Versuche liegen schon zehn Jahre zurück. Die Ergebnisse bringen Neues zum Teil weniger der Art als des Weges, weshalb es nicht dringlich erschien, das in Dissertationen und Diplomarbeiten¹⁾ enthaltene Material einer größeren Öffentlichkeit vorzulegen. Nachdem aber das Gebiet der Hydroxyde und Oxydhydrate dank des Werkes von FRICKE und HÜTTIG²⁾ übersichtlich geordnet ist, scheint es an der Zeit, auf unsere Parerga zum Zwecke des Vergleiches und der Ergänzung zurückzukommen.

Das Ammoniak-Extraktionsverfahren ist von uns geschildert und angewendet worden bei folgenden Stoffen: Fluoriden³⁾, Kiesel-

¹⁾ OTTO RAHLFS, Über die Anwendung des Ammoniak-Extraktionsverfahrens bei Hydroxyden. Diplomarbeit, Hannover 1928, Manuskriptexemplar. G. A. LEHRER, Kieselsäuren aus Zeolithen. Dissertation, Hannover, 1930. OTTO RAHLFS, Über die Anwendung des Ammoniak-Extraktionsverfahrens auf Oxydhydrate mit einem Anhang über die Quellung von Gelatine mit Wasser und mit Ammoniak. Dissertation, Hannover 1931. K. WEIN, Über Kieselhydrate aus Silikaten. Diplomarbeit, Hannover 1931, Manuskriptexemplar.

²⁾ R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Handbuch der allgemeinen Chemie, herausgegeben von P. WALDEN, Leipzig 1937. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Auf dieses Werk beziehe ich mich hinsichtlich der Literatur im folgenden ein für allemal; denn es würde eine überflüssige Belastung sein, wenn in der Abhandlung im einzelnen auf das überaus umfangreiche Schrifttum eingegangen würde.

³⁾ W. BILTZ u. ERICH RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem., 166 (1927), 351. Über Reaktionsermöglichung durch Gitterweiterung und über Ammoniakate der Fluoride.

hydraten¹⁾, Tonerdehydraten²⁾, manganiger Säure³⁾ und Gelatine⁴⁾. Auch andere Autoren haben sich des Verfahrens bedient⁵⁾. Es besteht darin, daß man das Probegut bei der Temperatur der festen Kohlensäure so lange mit verflüssigtem Ammoniak extrahiert, bis an das Ammoniak kein Wasser mehr abgegeben wird. Charakteristisch für das Extraktionsgut sind dann der Gehalt an nicht extrahiertem Wasser, der Gehalt an aufgenommenem Ammoniak und die Form der tensionsanalytischen, isothermen Ammoniak-Druckkurven. Der Vorteil gegenüber anderen Verfahren besteht abgesehen von den genannten Charakterisierungsmöglichkeiten darin, daß die Extraktion bei niedriger Temperatur (-79°), also sehr schonend verläuft und daß der Wasserentzug anders als beim Wasserentzug gegen die Gasphase ohne Ausbildung einer freien Oberfläche erfolgt, Kapillarkwirkungen hier also keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielen.

I. Kieselhydrate aus Zeolithen

Bearbeiter G. A. LEHRER⁶⁾

Durch Zersetzung von Natriumdisilikat nach SCHWARZ und darauf folgende Ammoniakextraktion war von W. BILTZ u. E. RAHLFS ein Kieselhydratammin: $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$ dargestellt worden; entsprechend aus Natriummetasilikat ein Kieselhydratammin: $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$. Die Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$ läßt sich auch einfacher schreiben, die zweite nicht, weil der Abbau des Kieselhydratetrammins aus kristallisiertem Natriummetasilikat zu Hydratamminen der Zusammensetzung: $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$ bzw. $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ und $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{NH}_3$ führt. Obwohl glasiges Meta-

¹⁾ W. BILTZ, nach Versuchen von ERICH RAHLFS, Vortrag vor der Bunsenversammlung, Dresden 1927. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33** (1927), 491. Zur Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 273.

²⁾ W. BILTZ, G. A. LEHRER u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 291. Zur Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren.

³⁾ W. BILTZ, nach Versuchen von OTTO RAHLFS, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 4. Juli 1930.

⁴⁾ W. BILTZ u. OTTO RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931), 213. Über Ammoniakgelatine.

⁵⁾ Vgl. E. GRUNER, Permutite, Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932), 331; Zeolithe, ebenda, **211** (1933), 385, Kaoline und Tone, ebenda **215** (1933) 7.

⁶⁾ Einige Versuche sind, wie im nachfolgenden besonders vermerkt, der Diplomarbeit von K. WEIN entnommen.

silikat und, wie vorgreifend bemerkt sei, die Mineralien die zuletzt genannten Abbauprodukte nicht liefern, sondern nur $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$, wollen wir die Formulierungen mit 6SiO_2 beibehalten und nur für das Präparat aus Disilikat in einer Schlußbetrachtung die vereinfachte Formel verwenden. Lithiumorthosilikat lieferte uns ein Hydratammin, das von den genannten ganz verschieden ist.

Der Wassergehalt der Zeolithe ist nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren durch E. GRUNER begutachtet worden und neuerdings wieder nach der isobaren Entwässerung durch W. O. MILLIGAN und H. B. WEISER¹⁾. Dies stand hier nicht zur Erörterung, sondern der Wassergehalt der aus den Zeolithen erhaltenen Kieselhydrate. Wir wählten die Zeolithe nur deswegen, weil man aus ihnen diese Kieselhydrate durch Säurezersetzung bei Raumtemperatur darstellen, also hoffen kann, daß ihr Primärzustand weitgehend erhalten bleibt. Daß beim Zersetzen von Zeolithen mit Säuren morphologisch verschiedene Kieselhydrate, pulvrig, körnig oder gallertartig anfallen, war der umfangreichen früheren mineralchemischen Erfahrung nicht entgangen. Es handelte sich nun darum, diese Präparate nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren zu kennzeichnen.

Zur Versuchstechnik. Man behandelte etwa 10 g durch Müllergaze gebeuteltes Zeolithpulver mit 300 cm³ 30%iger Salzsäure tage- und u. U. wochenlang, wobei tagsüber das Pulver mit der Säure durchrührt und die Säure bisweilen gewechselt wurde, bis die Probenahme eine beim Abrauchen mit Flußsäure nahezu rückstandsfreie (0,1–0,2%) Kieselsäure ergab. Dazu waren für Analcim, Heulandit, Desmin und Chabasit bei Zimmertemperatur 6–30 Tage nötig. Die an Basis reicheren Zeolithe, Skolezit und Natrolith zersetzten sich bei 0° bereits in 2–3 Tagen. Bei den Beispielen der zuerst genannten Gruppe, Heulandit und Analcim, brauchte man 7–8 Wochen, wenn man den Hauptteil der Zersetzung unterhalb 0° erzwingen wollte; zur Vervollständigung war aber dann noch eine Nachbehandlung bei Raumtemperatur nötig. Das Auswaschen der Kieselhydrate mit Eiswasser ließ sich auf einer Fritte oder einem Membranfilter im allgemeinen in 1–2 Stunden bewerkstelligen. Zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak diente das mehrfach beschriebene und abgebildete halbautomatische „Frittengerät“²⁾ oder bei Gallerten, die die Fritte verstopften, ein 4–5 cm weites, geeignet verschlossenes Reagenzglas, in dem die Probe mit kaltem Ammoniak durchschüttelt und zum Absitzen gebracht wurde („Schüttelgerät“). Man vermied Bedingungen, bei denen ein Einfrieren des freien Wassers der Probe eintreten konnte. Den Schluß der Extraktion erkennt man sehr gut daran, daß das verflüssigte Ammoniak bei der Temperatur des Kohlensäureschnees erstarrt, wenn es wasserfrei ist.

¹⁾ W. O. MILLIGAN u. H. B. WEISER, J. physic. Chem. 41 (1937), 1029.

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33 (1927), 492; Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927), 358.

Das war in 1–5 Tagen erreicht; nur die Gallerten aus basischen Silikaten brauchten länger, bis zu 20 Tagen.

Zur Begutachtung des Extraktionsrückstandes diente die Tensionsanalyse. Für diese hatte man früher Extraktionspräparate verwendet, die zunächst bei Raumtemperatur ihren Ammoniaküberschuß verloren hatten (sog. „Zimmertemperatur-Präparate“), durch Überlagern mit verflüssigtem Ammoniak im Tensimeter aber wieder höchstmöglich mit Ammoniak beladen waren. Wir bevorzugten jetzt die Technik des „Kalt-Umfüllens“, d. h. man brachte das kalte, ammoniakfeuchte Extraktionsgut unmittelbar in das Reaktionsgefäß des Tensimeters, führte bei -79° bis 0° den Ammoniakabbau durch und analysierte dann erst den Bodenkörper. Dieses Schlußpräparat wurde unmittelbar nach beendigtem Abbau verschlossen bei Raumtemperatur gewogen. Wenngleich, wie Beispiele an Hydratamminen aus Metasilikat zeigen, die Ergebnisse jetzt die gleichen waren wie vordem, schien uns das neue Verfahren doch vorsichtiger, insbesondere im Hinblick auf das delikate Problem etwaiger Orthokieselhydrate.

Kontrollen

1. Ein durch Tempern völlig kristallin erhaltenes Natriumdisilikat wurde wie früher mit 80%iger Schwefelsäure zersetzt. Das Schlußpräparat besaß die Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 3,00\text{H}_2\text{O} \cdot 1,90\text{NH}_3$ und das maximale Ammoniakat die Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 3,00\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$, in völliger Übereinstimmung mit unserer früheren Charakterisierung des Kieselhydrats am Disilikat.

2. Unsere Kontrollversuche mit dem Kieselhydrat aus kristallisiertem Natriummetasilikat finden sich in der folgenden Zusammenstellung (S. 285).

Die Technik des „Kalt-Umfüllens“ führte zu einem in jeder Hinsicht dem früheren gleichen Ammin, $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$, unabhängig von der Zeit des Auswaschens, die zwischen $1\frac{1}{2}$ Stunden und 3–4 Tagen schwankte. Die Ammoniak-Abbaukurve von Präp. Nr. 1 gleicht völlig der früheren; sie ist in Abb. 1 (S. 291) zum Vergleiche mit den Kurven von Zeolith-Kieselhydraten abgebildet. Neues bringen die Versuche Nr. 3 und 4 der Zusammenstellung, die als Zimmertemperaturpräparate analysiert wurden. Nr. 3 hatte 4 Wochen unter Wasser gelegen; Nr. 4 war einer Behandlung unterworfen worden, wie sie die Zeolithe nötig machten (14tägige Einwirkung einer 30%igen Salzsäure). Beide Präparate zeigten den charakteristischen Wassergehalt unseres Hydratammins; eine Änderung war

Kieselhydrate aus Natriummetasilikat

Nr.	Zer- setzung mit	Weiterbehandlung	Das Kieselhydrat enthielt auf 6 Mol SiO ₂		Bemerkungen
			Mole H ₂ O	Mole NH ₃	
1	80 % iger H ₂ SO ₄	3—4 Tage durch Dekan- tieren auswaschen. Extrahieren, Kalt umfüllen. Tensim. Abbau	1,98	2,12	Maximal 4 NH ₃ angelagert; fer- ner Anzeichen für Triammin u. Diammin (Abb. 1)
2	80 % iger H ₂ SO ₄	Auswaschen in 1½ Stdn., Extrahieren, Kalt umfüllen. Tensim. Abbau	1,97	2,06	Maximal 4 NH ₃ angelagert
3	80 % iger H ₂ SO ₄	3—4 Tage durch Dekan- tieren auswaschen. 4 Wo- chen unter Wasser la- gern. Extrahieren	1,96	1,46	Als Zimmer- temp. Präparat analysiert
4	30 % iger Salz- säure	Mit Salzsäure 14 Tage be- handelt, wie die Kiesel- hydrate aus Mineralien. Auswaschen in 2 Stdn. Extrahieren	1,99	1,56	Als Zimmer- temp. Präparat analysiert

in dieser Hinsicht nicht eingetreten und höchstens insofern zu merken, als der Ammoniak-Rest im Zimmertemperaturpräparat etwas kleiner war als sonst. Die maximale Anlagerungsfähigkeit von Ammoniak wurde nicht besonders geprüft.

3. Ein Orthokieselhydrat-Ammoniak-System nach W. BILTZ und ERICH RAHLFS¹⁾ aus Lithiumorthosilikat enthielt etwa 2 H₂O; ein definiertes Ammoniakat fand sich nicht; vielmehr verlief die Ammoniakabbaukurve kontinuierlich; von einem NH₃-Gehalte $n \sim 10-11$ an zeigte die Druckverminderung die Adsorptionswirkung des Bodenkörpers, der aber bald alterte und im Wiederholungsfalle ein geringeres Adsorptionsvermögen aufwies. Das frische Präparat war ein lockeres Pulver, aber kein Gel. Wir untersuchten daher die durch Hydrolyse von Kieselsäureäthylester nach THIESSEN hergestellte gallertartige Orthokieselsäure, wobei uns Herr P. A. THIESSEN durch Überlassung Göttinger Präparate freundlicherweise unterstützte (vgl. folgende Zusammenstellung).

Wie die Versuchsergebnisse der Zusammenstellung zeigen, wechselte der Wassergehalt der Extraktionspräparate unter den verschiedenen Bedingungen in einer nicht übersichtlichen Weise.

¹⁾ W. BILTZ u. ERICH RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **173** (1928), 279.

Kieselhydrate nach THIESSEN aus Kieselsäureäthylester

Nr.	Präparat	Dauer der Hydrolyse in Wochen	Behandlung vor der Extraktion	Das Kieselhydrat enthielt auf 6 Mole SiO_2	
				Mole H_2O	Mole NH_3
1	Eigenes Präp. I	3	—	3,04	1,15
2	Eigenes Präp. II	5	—	3,17	1,43
3	Göttinger Präp. I	—	4 Monate unter Wasser gelagert	5,86	1,99
4	Göttinger Präp. II	—	—	4,80	1,81
5	Eigenes Präp. I	3	32 Tage mit 30% iger HCl bei Raumtemp. behand.	4,13	1,42

Es ist keineswegs so, daß die gelagerten oder wochenlang der Einwirkung von Salzsäure ausgesetzten Präparate besonders wasserarm sind. Der Hydratwassergehalt der Orthosäure $6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde nie auch nur annähernd erreicht. Das, was überall charakteristisch blieb, ist, daß bestimmte Ammine fehlen. Die Gallerten zeichnen sich durch ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen aus, so daß bei einem Gehalte von $n \sim 30\text{NH}_3$ bereits kleinere Drucke vorliegen, als sie verflüssigtes Ammoniak zeigt (vgl. S. 291 Abb. 4 zum Vergleiche mit dem Skolezit-Präparate Abb. 5). Es ist bekannt, daß die THIESSEN'schen Hydrate sehr empfindlich sind. Wesentlich war uns ihr Verhalten zum Vergleiche mit den gallertartigen Zeolithkieselhydraten, deren Abbau ganz ähnlich verläuft, wie bei den hier aus Orthokieselsäureester abstammenden Proben.

Die Mineralien waren durch den Handel bezogen. Auserlesene Proben zweier Heulandite und eines Desmins überließ uns freundlicherweise Herr O. WEIGEL-Marburg. Die Mineralien wurden unter dem Mikroskope, z. T. unter dem Polarisationsmikroskope ausgesucht, gepulvert, gebeutelt und z. T. nach den spezifischen Gewichten in Bromoform-Alkohol-Mischungen gesondert. Wasserbestimmungen ergaben, daß bei dieser Aufbereitung der Wassergehalt der frischen Mineralien ungeändert geblieben war. Die analytische Zusammensetzung zeigt Tabelle 1.

In zwei Fällen wurde ein Strontiumgehalt spektroskopisch bestimmt. Die Zusammensetzungen unserer Proben nähern sich den in der mineralogischen Literatur und den Strukturberichten im all-

Tabelle 1
Analysen der Mineralien

Mineral	Mole bezogen auf 6 SiO ₂				Σ %
	Al ₂ O ₃	M ^{II} O ₂ , M ^I O	Σ M ^{II} O, M ^I ₂ O	H ₂ O	
Analcim, Seiser Alpe	1,44	1,33 Na ₂ O + (K ₂ O)		3,08	100,3 ¹⁾
Heulandit(1), Taigarhorn (MAUCHER)	1,07	0,77 CaO 0,02 MgO 0,27 Na ₂ O	} 1,06	5,59	100,2
Heulandit(2), Taigarhorn (KRANTZ)	1,03	0,81 CaO 0,02 SrO 0,14 Na ₂ O	} 0,97	5,62	100,3
Heulandit(3), Taigarhorn (Prof. WEIGEL)	0,91	0,75 CaO 0,02 SrO 0,03 MgO 0,17 Na ₂ O	} 0,97	5,17	100,6
Heulandit(4), Bernfjord (Prof. WEIGEL)	0,92	0,75 CaO 0,12 Na ₂ O	} 0,87	4,95	100,4
Desmin(1), Taigarhorn (MAUCHER)	1,08	0,90 CaO 0,03 MgO 0,10 Na ₂ O	} 1,03	6,68	100,2
Desmin(2), Poona (Prof. WEIGEL)	0,97	0,91 CaO 0,05 Na ₂ O	} 0,96	6,43	100,4
Desmin(3), Taigarhorn (KRANTZ)	0,95	0,87 CaO 0,06 Na ₂ O	} 0,93	6,35	100,2
Chabasit, Rübendörffl (MAUCHER)	1,42	1,21 CaO 0,26 K ₂ O	} 1,47	9,07	100,1
Nephelin(1), Miask	2,80	0,04 CaO 0,48 K ₂ O 2,23 Na ₂ O	} 2,75	—	100,0 ¹⁾
Nephelin(2), Canada	2,87	0,07 CaO 0,48 K ₂ O 2,13 Na ₂ O	} 2,68	—	100,3 ¹⁾
Skolezit, Taigarhorn (MAUCHER)	2,01	1,98 CaO 0,08 Na ₂ O	} 2,06	6,00	100,3
Natrolith, Salesl (MAUCHER)	1,97	0,10 CaO 0,03 MgO 0,04 K ₂ O 2,00 Na ₂ O	} 2,17	4,30	100,5
Nontronit ²⁾ (Prof. GEILMANN)	2,21 Fe ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃)	0,3 (Fe ^{II} , Ca, Mg)O		8,02	100,3

¹⁾ Beobachter: K. WEIN.

²⁾ Das aufbereitete und analysierte Mineral stellte uns Herr W. GEILMANN freundlicherweise zur Verfügung.

gemeinen bevorzugten Normalformeln. Wir unterscheiden danach die Zeolithe mit hohen SiO_2 -Gehalten bzw. niederen Gehalten an Al_2O_3 und sonstigem Metalloxyd („sauere Zeolithe“) von solchen mit niederm Gehalt an SiO_2 , den basischeren. Als Kennzeichen für die Basizität findet sich in der vorletzten Spalte von Tabelle 2

Tabelle 2
Normalformeln nach der min. Literatur und den Strukturberichten

Mineral	SiO_2	Al_2O_3	$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ bzw. $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$	Σ der basischen Sauerstoffatome	H_2O
Analcim	6	1,5	1,5 Na_2O	6	3
Heulandit	6	1	1 CaO	4	5
oder	7	1	1 CaO	—	6
bzw. ¹⁾	6	0,86	0,86 CaO	3,44	5,14
Desmin	6	1	1 CaO	4	6
Chabasit	6	1,5	1,5 CaO	6	9
Nephelin	6	3	3 Na_2O	12	—
oder	9	4	4 Na_2O	—	—
bzw. ¹⁾	6	2,67	2,67 Na_2O	10,7	—
Skolezit	6	2	2 CaO	8	6
Natrolith	6	2	2 Na_2O	8	4
Nontronit	6	2 Fe_2O_3	—	6—7	8

die Zahl der Sauerstoffatome angegeben, die an Metall gebunden vorliegen, die wir also hier mit Einschluß des Al_2O_3 -Sauerstoffs als „basischen Sauerstoff“ betrachten, letzteres deswegen, weil bei der Zersetzung mit Säure auch die Tonerde gelöst wird. Abweichungen der Wirklichkeit von den Normalformeln sind bekanntermaßen in der Mineralchemie das Gewöhnliche. Wo wir mehrere Mineralproben zur Verfügung hatten, wie bei den Heulanditen und Desminen, ordnet sich aber die Variation der Zusammensetzung des Minerals, wie zu zeigen sein wird (vgl. S. 292 u. 293), in sehr regelmäßiger Weise den hieraus dargestellten Kieselhydratamminen zu ²⁾.

Die Ergebnisse der Ammoniakextraktion und Tensionsanalyse. Tabelle 3 gibt in Spalte ① die Mineralbezeichnungen, die mit Tabelle 1 korrespondieren. In Spalte ② sind die im

¹⁾ Diese Formulierung stimmt besser zur Analyse unserer Mineralproben.

²⁾ In den Mineralien selbst geht, wie man Tabelle 1 entnimmt, der Gehalt an Zeolith-Wasser der Summe der basischen O-Atome nahezu symbat.

Tabelle 3
Ergebnis der Ammoniakextraktionen

A. ① Mineral	Ausgangsstoff		④ Tensimetr. Diskontinuität bei Mol NH ₃ maximal	Schlußanalyse	
	② Bas. O-Atome	③ H ₂ O		⑤ H ₂ O	⑥ Σ H ₂ O, NH ₃
Analcim ¹⁾	5,65	3,08	4,5	2,1—2,4	4,0—4,3
Heulandit (1)	4,27 ↑	5,56	~ 3,5	1,94	3,91 ²⁾
Heulandit (2)	4,06	5,62	~ 3,9	1,96	3,90
Heulandit (3)	3,70	5,17	~ 3,8	1,91	3,71
Heulandit (4)	3,63	4,95	Adsorption	1,98	3,43
Desmin (1)	4,27 ↑	6,68	~ 4	2,20	4,35 ²⁾ 4,43 ²⁾
Desmin (2)	3,87	6,43	4 (Abb. 2)	1,92	3,86 3,96 ²⁾
Desmin (3)	3,78	6,35	4	1,91	3,75 3,93 ²⁾
Chabasit	5,73	9,07	5 (Abb. 3)	1,97	3,91 4,31 ²⁾
B. Nephelin ¹⁾	11,15	—	Adsorption von n ~ 30 Mol NH ₃ an (Abb. 5)	3,2—3,8	4,6—5,2
Skolezit	8,09	6,00		2,7—6,1	4,8—7,6
Natrolith	8,08	4,30	—	3,2	5,3
Nontronit ⁴⁾	6,93	8,02	Adsorption von ~ 25 NH ₃ an	4,04	8,5

Mineral laut Analyse vorhandenen „basischen Sauerstoffatome“, gerechnet auf 6 SiO₂ vermerkt; in Spalte ③ der im Ausgangsstoff analytisch festgestellte Wassergehalt. Die Spalten ④—⑥ geben die tensionsanalytisch beim Ammoniakabbau festgestellte Diskontinuität ($t = -79^\circ$), den Wassergehalt des Schlußpräparates und die Summe des in den Schlußpräparaten vorhandenen Wassers und Ammoniaks. Das in den Schlußpräparaten enthaltene NH₃ ist besonders nicht aufgeführt.

¹⁾ Die Zersetzung und Ammoniakextraktion führte K. WEIN aus.

²⁾ Mineral bei -9° bis Zimmertemperatur zersetzt.

³⁾ Mineral bei 0° zersetzt.

⁴⁾ Die Zersetzung und Ammoniakextraktion nahm O. RAHLFS vor.

Die Hauptresultate sind sehr einfach:

1. Kieselhydrate aus Mineralien mit relativ niederem Gehalte an Basen (Tabelle 3 A). Der bei der Ammoniakextraktion in den Kieselhydraten aus diesen Zeolithen zurückbleibende Wassergehalt beträgt rund zwei Mole (Spalte ⑤); der maximale, durch die -79° -Abbaukurven festgestellte Ammoniakgehalt der Bodenkörper beträgt überall rund vier Mole, abgesehen vom Chabasit, wo die Diskontinuität bei 5 NH_3 liegt. Alle Kieselhydrate aus diesen Zeolithen sind pulvrig, weiß, sie setzen sich unter Säure oder unter flüssigem Ammoniak schnell ab und zeigen zum Teil in einem eigenartigen seidigen Glanz der Aufschlammung Anzeichen von Kristallisation. Das sind die wesentlichen Allgemeinkennzeichen, die sich mit solchen des Kieselhydrates aus Natriummetasilikat decken. Die Abbaukurve dieses Stoffes (Abb. 1) stimmt mit einem Beispiele der Zeolithkieselhydrat-Reihe (Abb. 2) weitgehend überein und auch abgesehen von der Verschiebung $4 \text{ NH}_3 \rightarrow 5 \text{ NH}_3$ mit Abb. 3. Dieser A-Gruppe der Zeolithe ordnet sich der wasserfreie Leucit zu, der (Beobachter K. WEIN) bei Raumtemperatur in 5 Wochen zersetzt wurde und ein Kieselhydratammin mit einem recht scharfen Druckabfall bei 4 NH_3 lieferte.

2. Kieselhydrate aus Mineralien mit relativ hohem Gehalte an Basen (Tabelle 2 B). Die Zeolithe zersetzten sich in 2—3 Tagen bei 0° zu Gallerten, die mehr als $2 \text{ H}_2\text{O}$ in unregelmäßiger Weise festhielten. Die Abbaukurven sind Adsorptionskurven, wie bei den Kieselhydraten aus Orthokieselsäureester (vgl. Abb. 4 und 5). Diesen Zeolithen stehen im Verhalten der Nontronit und der wasserfreie Nephelin nahe.

Einzelheiten. a) Das Kurvenbild des Kieselhydrates aus kristallisiertem Natriummetasilikat gestattete mit den Wendepunkten des Abbaues bei -40° , 0° , $+20^{\circ}$ und $+56^{\circ}$ [vgl. Abb. 1 und ferner Abb. 2 der Abhandlung Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33 (1927), 492)] den Schluß auf das Bestehen der niederen Kieselhydratamine mit 3, mit 2 und mit 1 NH_3 . Die Kieselhydrat/Ammoniak-Systeme aus den Zeolithen (Tab. 3 A) gestatten einen solchen Schluß nicht; der Ammoniakentzug verläuft in niederen Gebieten kontinuierlich, so, wie es bei den sehr feinteiligen Kieselhydratamminen aus glasigem Natriummetasilikat der Fall war. Man wird diese Korrespondenz nicht als zufällig betrachten.

b) Unter den von uns untersuchten fünf Heulanditen fielen zwei Sonderheiten auf. Ein Kieselhydratammin, das von ERICH RAHLFS¹⁾ aus einem Heulandit unbekannter Herkunft, aber normaler Zusammensetzung, hergestellt war, enthielt statt zweier Moleküle Wasser deren drei; der Ammoniakentzug zeigte eine Diskontinuität

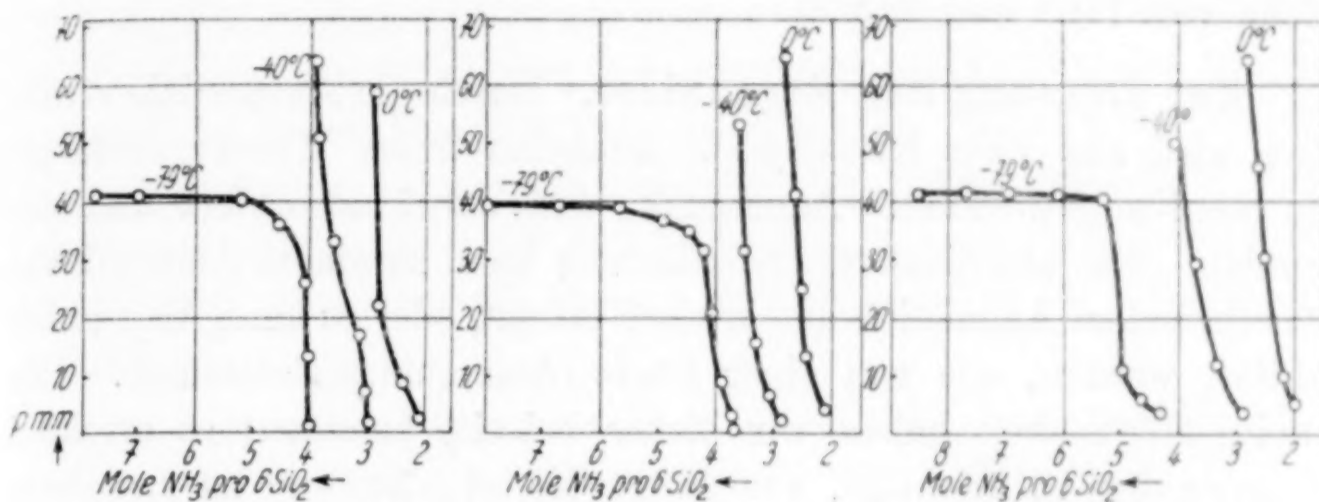


Abb. 1. Kieselhydratammine aus krist. Natriummetasilikat

Abb. 2. Kieselhydratammin aus Desmin (2) (vgl. Tab. 3)

Abb. 3. Kieselhydratammin aus Chabasit (vgl. Tab. 3)

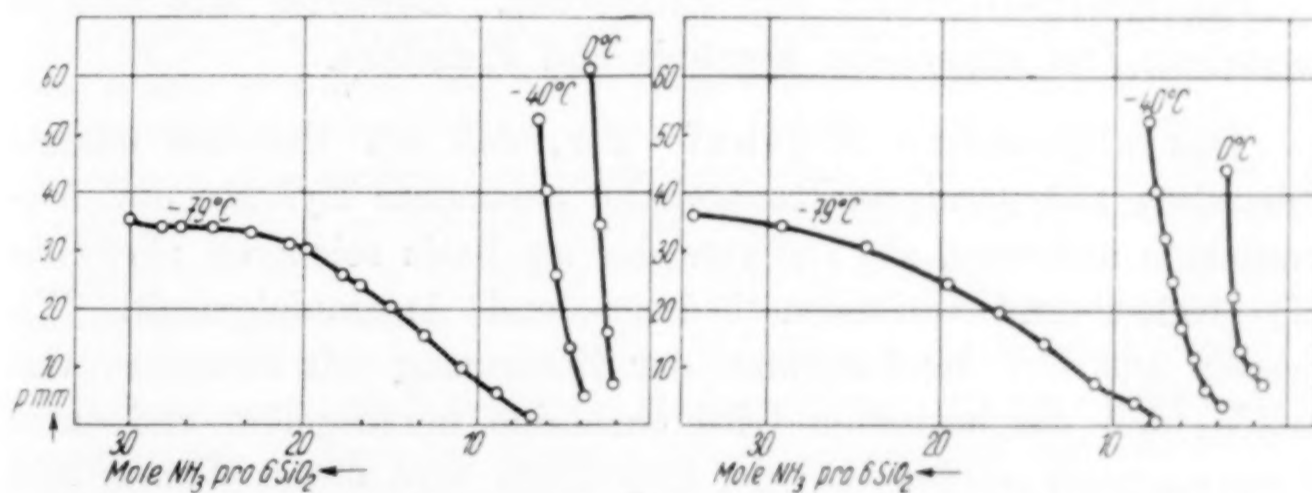


Abb. 4. Kieselhydrat/NH₃ aus Orthokieselsäureester (Göttinger Präparat I)

Abb. 5. Kieselhydrat/NH₃ aus Skolezit (vgl. Tab. 3)

bei 3 NH₃, so daß wir das Präparat als Dikieselhydratammin beschrieben. Eben wegen dieser Unstimmigkeit wurde beim Kieselhydrate aus Metasilikat die Veränderungsmöglichkeit und die Eigenschaftsabhängigkeit von der Darstellung sorgfältig kontrolliert, wie das hier S. 284 beschrieben ist. Es ergaben sich aber keine Veränderungen, und man steht somit vor dem Befunde, daß der Heulandit bei der Zersetzung sich zwar normalerweise wie ein Metasilikat verhält, aber nicht immer. Zweitens war auffällig, daß

¹⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. 172 (1928), 288.

der Heulandit (4) vom Berufjord ein Kieselhydratammin ergab, das zwar den normalen Wassergehalt ($1,98 \text{ H}_2\text{O}$) besaß, aber sein Ammoniak kontinuierlich abgab und keine Andeutung einer stöchiometrischen NH_3 -Verbindung lieferte. Diese Vielseitigkeit im Verhalten erinnert daran, daß Heulandit polymorph ist; Umwandlungspunkte des Minerals liegen nach MILLIGAN und WEISER in der Nähe von 110° und 210° ¹⁾.

Zur Deutung der Ergebnisse. Durch die Ammoniakextraktion wird aus dem Kieselhydrat zunächst freies Wasser entfernt; sie werden getrocknet. Ammoniak wird dabei adsorbiert und gebunden. Die stöchiometrische Bindung kann zu einem Ammoniakat führen, indem Ammoniak das Wasser ersetzt, oder es kann Ammoniak addiert werden, wie von einer Säure (Ammoniumsalzbildung). Die zweite Möglichkeit haben wir bisher beiseite gelassen; es erschien einigermaßen altfränkisch, von freien Kiesel„säuren“ zu sprechen, und in der Tat wird sich erst beim Vergleiche mit dem Verhalten anderer Oxyhydrate am Schlusse dieser Abhandlung die Möglichkeit ergeben, darauf zurückzukommen. Hier steht die Kieselhydratammin-Bildung zur Erörterung. Zweierlei läßt sich so verstehen: Das allgemeine Ergebnis und Einzelnes.

Das allgemeine Ergebnis war, daß als Derivate unserer Mineralien mit geringem Basisgehalte bestimmte Hydrate und Ammoniakate auftreten, als Derivate der an Basis reicheren aber Gele mit großem und variablem Wasser- und Ammoniakgehalt. Wir können uns den Mechanismus der Zersetzung mit Säure so vorstellen, daß die basischen Gitterbausteine herausgelöst und durch Wasser ersetzt werden; bei der Extraktion wird dieses Wasser zum Teil durch Ammoniak substituiert. Die Abwandlungsprodukte der Mineralien der Gruppe B sind dementsprechend wasser- bzw. ammoniakreich, locker und ungeordnet. Die Abwandlungsprodukte der Gruppe A sind relativ wasser- bzw. ammoniakarm und können eine Ordnung beibehalten. Aus $[6 \text{ Na}_2\text{O}] 6 \text{ SiO}_2$ wird beispielsweise durch Substitution von Gitterbausteinen $[2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3] 6 \text{ SiO}_2$.

Einzelne Substitutionsregelmäßigkeiten werden bei den verschiedenen Heulandit- und Desminmustern merklich, wenn man den Wasser- und Ammoniakgehalt betrachtet, der in den Raumtemperaturpräparaten bzw. den Schlußpräparaten des NH_3 -Abbaues

¹⁾ W. O. MILLIGAN u. H. W. WEISER, J. physic. Chem. 41 (1937), 1034.

zurückbleibt (Spalte ⑥ der Tabelle 3). Diese Summen¹⁾ setzten sich zusammen aus dem überall rund 2 Mol betragenden Wassergehalt und wechselnden NH_3 -Mengen; es handelt sich dabei nicht um den maximal auftretenden, in den Diskontinuitäten der Abbaukurven angezeigten Ammoniakgehalt (Spalte ④), sondern um die im einzelnen nicht besonders aufgeführten Restmengen. Die so definierte $\Sigma \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ist nun, wie man sieht, symbat dem Gehalte an basischem Sauerstoff im Ausgangsmaterial (Spalte ②), ja, besonders beim Desmin ihm fast gleich. Es ist also so, daß je zwei Moleküle Wasser als Substituenten ursprünglicher Mineralgitterbestandteile vorliegen und zusätzlich nahezu soviel Ammoniak festgehalten wird, daß die Summe dem Metalloxyd im Mineral entspricht.

Bei dem stärker basischen Analzim und Chabasit liegen die Verhältnisse anders; die stöchiometrisch einzig erkennbare Regel betrifft hier den Wassergehalt der Schlußpräparate; der über diesen zwei Äquivalenten im Mineral vorhandene Basisüberschuß ist so groß (3,4 bis 3,8), daß eine solche Ammoniakmenge bei Zimmertemperatur nicht haften könnte.

Anhang über die Acetontrocknung einiger Kieselhydrate

Einige Kieselhydrate wurden nach WILLSTÄTTER bei Raumtemperatur mit Aceton extrahiert, bis das oft gewechselte Aceton gegen wasserfreies Kupfersulfat indifferent blieb, und die Extraktion dann noch einige Male wiederholt. Man entfernte den Acetonüberschuß durch Absaugen und schließliches Evakuieren an der Gaedepumpe. Zur Analyse des Extraktionsgutes ist zu beachten, daß es u. U. Aceton in erheblicher Menge festhält²⁾; sein Wassergehalt kann daher nicht aus dem Glühverlust berechnet werden; vielmehr ist eine vollständige Verbrennungsanalyse durchzuführen; die CO_2 -Auswaage gibt den Acetongehalt, die Differenz der Wasserauswaage und dem aus dem Aceton entstandenen Wasser den Wassergehalt der Probe und der Rückstand den Gehalt an Oxyd. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Vergleich mit dem Ammoniakverfahren an Präparaten, die wie jene Kieselhydrate hergestellt waren.

Übereinstimmung in den Ergebnissen beider Verfahren besteht beim Disilikat und Metasilikat, sowie bei den Zeolithen mit schwachem Basisgehalt. Bemerkenswert ist, daß bei den Kieselhydraten aus dem Ester und aus den stärker basischen Zeolithen (Nr. 3, 8 und 9) die Entwässerung mit Aceton weiter geht, als mit Ammoniak; es mag dies mit der bei jenem Verfahren

¹⁾ Beim Desmin sind zwei Summenreihen in Spalte ⑥ angegeben; die linke Reihe betrifft bei Raumtemperatur zersetzte Desmine, die rechte Desmine, die der Hauptsache nach bei Temperaturen unterhalb 0° durch Säure zerlegt waren; die Werte rechts sind etwas höher, zeigen aber den gleichen Gang.

²⁾ Eine Hindeutung darauf findet sich bereits bei R. SCHWARZ u. E. MENNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 75; aber die Analysen sind daselbst nur nach der Ermittlung des Glühverlustes angeführt worden.

Nr.	Ausgangsstoff	Zusammensetzung des Extraktionsgutes in Mol pro 6 SiO ₂		Wassergehalt nach dem NH ₃ -Verfahren
		H ₂ O	Aceton	
1	Krist. Na-Disilikat. . .	2,98	0,02	3,00
2	Krist. Na-Metasilikat. .	2,04	0,94	1,98
3	O-Kieselsäureester (Präp. 3 von Seite 286) .	2,05	1,07	5,86
4	Heulandit (1)	2,05	0,67	1,94
5	Desmin (1)	2,35	0,70	2,20
6	Desmin (3)	1,94	0,80	1,91
7	Chabasit	2,14	1,00	1,97
8	Skolezit.	2,06	0,99	6,00
9	Natrolith	2,04	1,11	4,30

angewendeten höheren Temperatur zusammenhängen. Aber auffällig ist, daß auch bei den zuletzt genannten ebenso wie bei den Metasilikat-Präparaten und den Präparaten aus schwächer basischen Zeolithen der Wassergehalt bei rund zwei Mol auf 6 SiO₂ stehen bleibt. Diese Wässerungsstufe ist, einzig abgesehen vom Disilikatpräparat, hier überall die herrschende. Der Acetongehalt ist von Nr. 2–9 überall hoch.

Notiz zum System **CO₂/H₂O/NH₃** [Bearbeiter O. RAHLFS]¹⁾. Das System hat durch E. JÄNECKE 1929/30 eine ausführliche Bearbeitung gefunden. Welche Aussagen konnte unser Schema der Ammoniakextraktion dazu beitragen? Als Ausgangsmaterial diene das DIVERSsche Salz, (NH₄)₂CO₃·H₂O, das nach der Vorschrift dieses Autors durch Einleiten von Ammoniak in eine an käuflichem „kohlen-saurem Ammonium“ gesättigt erhaltene Lösung und Abkühlen dieser Lösung auf 0° kristallisiert dargestellt wurde. Die Extraktion des abgesaugten Salzes mit verflüssigtem Ammoniak war in einem Tage vollständig. Drei Präparate wurden so hergestellt und jeweils sofort nach Überlagern mit Ammoniak in üblicher Weise dem tensimetrischen Abbau unterworfen. In den Schlußpräparaten des bei – 79°, – 40° und 0° durchgeführten Abbaues wurde CO₂ und NH₃ analytisch bestimmt; der Wassergehalt ergab sich aus der Differenz gegen 100:

Präparat Nr.	Auf 1 Mol CO ₂ entfallen	
	Mole H ₂ O	Mole NH ₃
1	1,00	1,06
2	1,00	1,06
3	1,01	1,04

¹⁾ Vgl. Manuskriptexemplar der Dissertation O. RAHLFS.

Das Ergebnis ist eindeutig. Die Ammoniakextraktion hat den Wassergehalt des Ausgangspräparates beseitigt, der tensimetrische Abbau hat im Endergebnis zum Abdissoziieren eines Ammoniakmoleküls geführt; es liegt wasserfreies Ammoniumbicarbonat vor. Ein Vergleich dieses Befundes mit dem an Kieselhydraten und anderen findet sich am Schlusse der Abhandlung.

Nicht ebenso eindeutig war der Verlauf der Abbauisothermen. Bei -79° zeigt der Druckabfall in der Nähe von 4 NH_3 und bei -40° der Druckabfall in der Nähe von 2 NH_3 das Auftreten des wasserfreien, neutralen Ammoniumcarbonates bzw. eines Ammoniakates dieses Ammoniumcarbonates an. Doch waren diese Kurvenbilder nicht völlig reproduzierbar; offenbar spielten hier Okklusionserscheinungen und Adsorptionen eine Rolle.

II. Metall- und Halbmetalloxyhydrate

Bearbeiter O. RAHLFS

Das maßgebende Verfahren war hier das gleiche wie bei der Ammoniakextraktion der Kieselhydrate. Daneben wurden die Hydrate auch gelegentlich nach dem Aceton-Extraktionsverfahren begutachtet (Hydratsysteme von TiO_2 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , WO_3 , UO_4 , Fe_2O_3). In manchen Fällen fand das HÜTTIG'sche Verfahren des isobaren Wasserabbaues Anwendung (Hydratsysteme von TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , TeO_3 , MnO_2); in einem Falle, bei $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, der isobare Abbau und Aufbau bei erhöhter Außentemperatur des Manometers in der Anordnung von BACHMANN¹⁾.

Die Versuchsergebnisse werden im folgenden im wesentlichen geordnet nach den Gruppen des Periodischen Systems gebracht.

1. Oxyde aus den Gruppen I bis III

Präparate. 1. $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung von 4 g NaOH in 8 cm³ H_2O wurde im Schüttelgerät von 0° an bis -79° mit NH_3 gesättigt, wobei feine weiße Schüppchen ausfielen, die zur Extraktion dienten.

2. $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$. Eine etwa 15%ige Lösung von Kupfervitriol wurde bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuß an 10%iger Natronlauge gefällt. Das hellblaue Gel wurde durch Dekantieren und auf dem Membranfilter gewaschen, bis es sulfatfrei war.

3. $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$. a) Körnig, wie es sich nach GOUDRIAAN aus einer Zinksulfatlösung, die bis gerade zum Verschwinden des anfänglichen Niederschlages mit n-KOH übersättigt ist, als dichter Niederschlag absetzt. b) Gelatinös nach FRICKE und AHRNDS durch Fällern einer 10%igen ZnCl_2 -Lösung mit Ammoniak bei 0° hergestellt und auf dem Membranfilter gewaschen.

4. $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Eine 2%ige Lösung von GaCl_3 wurde bei Raumtemperatur mit einem kleinen Ammoniaküberschuß gefällt und die Mischung dann auf 40° erwärmt. Auswaschen auf dem Membranfilter mit CO_2 -freiem Wasser.

¹⁾ W. BACHMANN u. L. MAIER, Z. anorg. allg. Chem. 168 (1928), 66.

5. $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$. a) Körnig. Eine Lösung von Berylliumhydroxyd in Kalilauge wurde verdünnt und gekocht, bis ein körniger Niederschlag ausfiel, der mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen wurde. b) Gelatinös. Nach HABER und VAN OORDT wurde eine 5%ige Lösung von Berylliumnitrat bei 100° mit einem geringen Ammoniaküberschuß gefällt und das Gel auf dem Membranfilter mit CO_2 -freiem Wasser ausgewaschen.

6. $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$. Löschen von CaO mit CO_2 -freiem Wasser.

7. $\text{BaO}/\text{H}_2\text{O}$. a) Aus Lösung langsam in großen Kristallen auskristallisiert. b) Durch gestörte Kristallisation in kleinen Kristallen. c) Durch Löschen von BaO .

8. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Vergleiche W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. allg. Chem., **172** (1928) 292¹⁾.

9. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. a) Lanthannitrat-Lösung bei 100° mit geringem Ammoniaküberschuß gefällt, mit CO_2 -freiem Wasser auf Membranfilter gewaschen. Dauer $\frac{1}{2}$ Tag. b) Niederschlag aus Lanthanchlorid-Lösung bei 0° gefällt und gewaschen wie bei a). Dauer $1\frac{1}{2}$ Tage.

Die von W. BILTZ, G. A. LEHRER und K. MEISEL 1928 untersuchten Tonerdehydrate und Tonerdehydratammine hatten sich nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren und röntgenographisch der Hauptsache nach als der Bauxitreihe und der Hydrargillitreihe zugehörig klassifizieren lassen. Zwar vermochte weder das einmal entstandene, kristallisierte Monohydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bauxit), noch das Trihydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Hydrargillit, Ammoniak stöchiometrisch zu binden. Wohl aber erhielt man, röntgenographisch der Bauxitreihe mehr oder minder scharf zuzuordnen, aus nach WILLSTÄTTER bereiteten Hydraten die folgenden Ammoniakate:

¹⁾ In dieser Abhandlung S. 294 Tabelle 1 ist, wie die Analysen der acetontrockenen Präparate unter Berücksichtigung anhaftenden Acetons, d. h. durch Verbrennung nachträglich ergaben, eine Korrektur anzubringen:

	H ₂ O-Gehalt in Molen		
	nach WILLSTÄTTER	früher gef.	jetzt korrigiert
Tonerdehydrat A	1,5	1,71	1,52
„ „ B	2	2,39	2,00

Der hiesige Befund stimmt nach Ausschalten der Analysenungenauigkeit nunmehr mit dem WILLSTÄTTER'schen überein.

C. F. PRUTTON, S. H. MARON u. E. D. UNGER, Journ. Amer. Chem. Soc. **57** (1935), 407 stellten gegenüber Alkohol/Wasser-Mischungen die Existenz folgender Aluminiumoxydhydrate mit großer Schärfe fest: Al_2O_3 mit $3\text{H}_2\text{O}$, mit $2,5\text{H}_2\text{O}$, mit $2\text{H}_2\text{O}$ und weniger scharf mit $1,5\text{H}_2\text{O}$. Dieses Ergebnis läßt sich recht gut mit dem nach dem Acetontrocknungsverfahren bzw. der Ammoniakextraktion erhaltenen vereinbaren.

	Ammoniakat	Vorgeschlagene Bezeichnung	Röntgenbild
Metahydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] 2 \text{NH}_3$	Bauxitdiammin	~ Bauxit
Tonerdehydrat A $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] 0,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{NH}_3$	Bauxithalbhydrat. $2\frac{1}{2}$ Ammin	Bauxit
Tonerdehydrat B $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{NH}_3$	Bauxitmonohydrat. $2\frac{1}{2}$ Ammin	~ Bauxit
Tonerdehydrat C _a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 1 \text{NH}_3(?)$	Bauxitdihydrat monammin (sehr instabil)	sehr schwaches Bild

Das C_γ-Präparat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, vermochte Ammoniak nur adsorptiv zu binden und konnte röntgenographisch als eine hydrargillitähnliche Zwischenform gekennzeichnet werden. Die in der Zusammenstellung gewählte Unterteilung und die Bezeichnungsweise bedeutete einen Vorschlag, den Befund zu schildern. Man kann, wie am Schlusse dieser Abhandlung gezeigt wird, auch einen modifizierten Vorschlag zur Erörterung stellen.

Von den Hydratamminen der Tonerde unterscheiden sich nun die übrigen in Tabelle 4 (S. 298) genannten Systeme aus den Gruppen I–III wesentlich. Beim Natriumhydroxyd, bei den Hydroxyden der zweiten Hauptgruppe vom Beryllium bis Barium und beim Lanthanoxyd fanden sich keine Andeutungen bestimmter Ammine. Abgesehen von La_2O_3 war selbst die NH_3 -Adsorption unbedeutend. Wohl aber fanden sich in der Nebengruppe von CuO über ZnO bis Ga_2O_3 ansteigend Merkmale von Ammoniakbindung: in den Systemen CuO/ H_2O und ZnO/ H_2O ist die Adsorption von NH_3 stark; und kennzeichnend die Quellbarkeit der Bodenkörper unter flüssigem Ammoniak; bei $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ gibt die Kurve (Abb. 7) gewisse Andeutungen für bestimmte Ammine.

Was die bei der Ammoniakextraktion hinterbleibenden Hydrate anbetrifft, so bieten sie gegenüber der Literatur wenig Neues. Unser Hydrat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist bereits thermoanalytisch sichergestellt. Das Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ergab sich bei der extraktiven Darstellung in recht gut stimmender Zusammensetzung¹⁾. Das war nicht der Fall bei unseren Zinkhydroxydpräparaten; begreiflicherweise: Denn eine subtilere Untersuchung hat gerade hier das Bestehen zahlreicher Formarten erwiesen. Die Zusammensetzung unseres extrahierten Galliumoxydhydrates ließe sich mit der

¹⁾ Daß zwischen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO keine Zwischenstufe mit mittlerem Wassergehalte besteht, zeigte u. a. O. BINDER, Compt. rend. 208 (1939), 1995.

Tabelle 4
Wasserhaltige Oxyde der Gruppe I bis III

Nr.	Oxyd/Wasser-System	Art und Zeit der Ammoniakextraktion	Analyse des Abbaupräparates			Charakteristik der NH ₃ -Abbaukurve
			Mole Oxyd	Mole H ₂ O	Mole NH ₃	
1	Na ₂ O/H ₂ O	Frittengerät	Na ₂ O	3,18	< 0,01	Keine Verb. Adsorption unbedeutend (Abb. 6)
2	CuO/H ₂ O ¹⁾	Frittengerät, 11 Tage ²⁾	CuO	1,05	0,12	Keine Verb. Adsorption stark. Quellung ging beim Abbau zurück (Quellungskurve Abb. 6)
3	a) ZnO/H ₂ O körnig	Frittengerät	ZnO	0,78	0,01	Keine Verb. Adsorption unbedeutend
4	b) ZnO/H ₂ O gelatinös	Schüttelgerät, 10 Tage	ZnO	1,78	0,61	Ähnl. wie bei Nr. 2 (Abb. 6)
	Ga ₂ O ₃ /H ₂ O	Frittengerät, 3 Tage	Ga ₂ O ₃	1,18	0,70	Andeutung von Verb. zwischen 4 und 8 NH ₃ bzw. starke Adsorption (Abb. 7)
5	a) BeO/H ₂ O körnig	Schüttelgerät, 5 Tage	BeO	1,01	< 0,01	Keine Verb. Adsorption unbedeutend
6	b) BeO/H ₂ O gelatinös	Schüttelgerät	BeO	0,51	0,02	" "
	CaO/H ₂ O	Schüttelgerät	CaO	1,34	0,04	" "
7	a) BaO/H ₂ O große Krist.	Frittengerät	BaO	3,30	0,02	" "
	b) BaO/H ₂ O kleine Krist.	Frittengerät, 1/2 Tag	BaO	1,59	0,00	" "
8	c) BaO/H ₂ O gelöscht	Frittengerät, 2 Tage	BaO	1,21	0,00	Keine Verb. Adsorption gering
	Al ₂ O ₃ /H ₂ O vgl. Z. anorg. allg. Chem. 172 (1928), 292.		Bestimmte Amine, die sich Al ₂ O ₃ ·H ₂ O zuordnen.			Keine Verb. Adsorption
9	a) La ₂ O ₃ /H ₂ O 100°-Präp.	Frittengerät, 7 Tage	La ₂ O ₃	4,45	0,04	Keine Verb., sehr starke Adsorption
	b) La ₂ O ₃ /H ₂ O 0°-Präp.	Frittengerät, 7 Tage	La ₂ O ₃	3,47	0,09	Keine Verb., starke Adsorption

¹⁾ Ein zum Vergleiche mit CuO/H₂O untersuchtes Nickeloxydhydrat zeigte während der Extraktion den Farbverlauf hellgrün, weißgrün, blauschig, hellgrün. Die Zusammensetzung des Abbaupräparates war NiO·1,32H₂O·0,1NH₃·0,01K₂O, d. h. der des Kupferpräparates nicht unähnlich.

²⁾ Das vom Gel abfließende flüssige Ammoniak war anfangs tief dunkelblau, im Laufe der Extraktion wurde es heller, schließlich farblos. Das Gel zeigte während der Extraktion erhebliche Quellung; seine Farbe war schließlich hellblau wie zu Anfang. Ein unvollständig mit Ammoniak extrahiertes Gel (~ CuO·27H₂O·12NH₃) schied bei Raumtemperatur braunschwarzes Oxyd ab.

Formulierung als Monohydrat, $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vereinigen¹⁾. Unser Berylliumhydroxyd, $\text{Be}(\text{OH})_2$, war wahrscheinlich ein Gemisch der α - und β -Form; in dem Berylliumoxydhydrogel lag bereits teilweise entwässertes Hydroxyd vor.

Beim Calcium- und Bariumhydroxyd haben wir zweifellos Bodenkörper mit Wassereinschlüssen in Händen gehabt; das zeigt sehr charakteristisch das Anwachsen des Wassergehaltes mit steigender Größe der Kristalle beim Bariumhydroxyd. Im System $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist das normale Hydroxyd $\text{La}(\text{OH})_3$ bekannt¹⁾; unsere Präparate enthielten darüber hinaus noch mehr Wasser, und zwar bemerkenswerterweise das extrahierte 0° -Präparat einen kleineren Wasserüberschuß als das 100° -Präparat.

2. TiO_2 , ThO_2 , SnO_2 .

a) Titandioxyd/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Der Untersuchungsweg wurde dem von Metasilikaten angeglichen und das Ergebnis war auch in gewisser Hinsicht ähnlich.

Aus K_2CO_3 und TiO_2 erschmolzenes Kaliummetatitanat (laut Analyse: $\text{TiO}_2 \cdot 0,991 \text{ K}_2\text{O}$) wurde mit möglichster Beschleunigung — denn es war etwas hygroskopisch — gepulvert und gebeutelt. Je 10 g Pulver wurden in den nachfolgenden vier Versuchen langsam, d. h. ohne nennenswerte Temperatursteigerung, innerhalb von etwa 2 Stunden in 200 ccm Schwefelsäure verschiedener Konzentration unter Turbinieren eingetragen. Das Rühren wurde

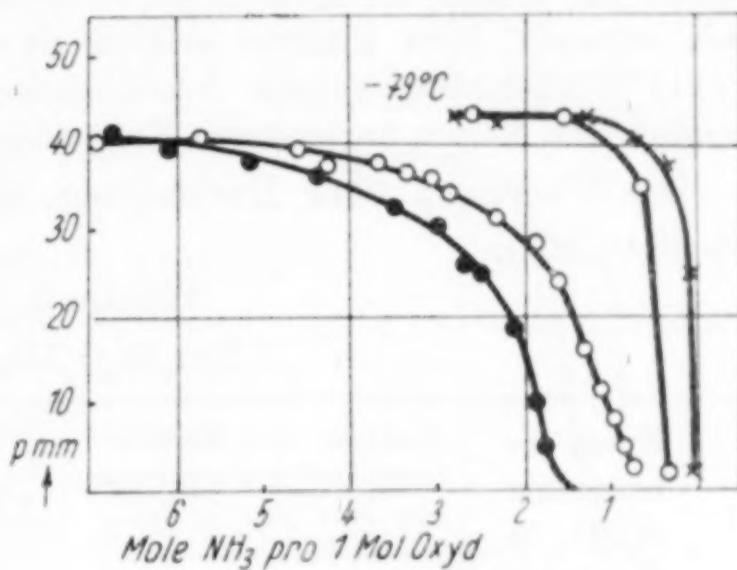


Abb. 6. (Vgl. Tab. 4)

- $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NH}_3$
- ⊙ $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$
- Zinkoxydhydrat, gelatinös/ NH_3
- × Zinkoxydhydrat, körnig/ NH_3

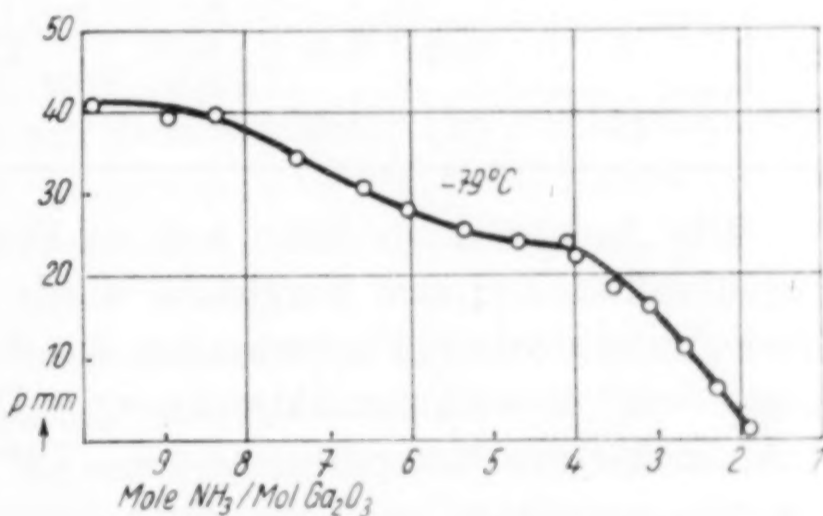


Abb. 7. Galliumhydroxyd/ NH_3

¹⁾ H. B. WEISER u. W. O. MILLIGAN, Vgl. J. phys. Chem. 42 (1938), 673 zeigten, daß in gealterten Präparaten $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, in ungealterten kein bestimmtes Hydrat. Nd_2O_3 und Pr_2O_3 bilden ein Trihydrat.

dann noch einige Stunden fortgesetzt, das Ungelöste auf einer Fritte¹⁾ gesammelt, nochmals in Schwefelsäure der betreffenden Konzentration eingebracht und das Turbinieren noch 3 Stunden fortgesetzt. Die Präparate wurden zunächst mit Schwefelsäure ausgewaschen und dann durch Dekantieren und Auswaschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit. Die lufttrockenen Präparate waren reinweiß, beim Erhitzen zeigten sie den charakteristischen Glimmeffekt; Röntgenbilder zeigten Andeutungen schwacher Linien, die wahrscheinlich von Resten unzersetzten Kaliumtitanates herrührten.

Die Übersicht über Herstellung und Verhalten der Präparate gibt Tabelle 5.

Tabelle 5
TiO₂/H₂O/NH₃

Nr.	Konz. der benutzten H ₂ SO ₄ in Prozenten	Analyse der Zimmertemperatur-Präparate in Mol pro 1 TiO ₂			Σ H ₂ O, NH ₃	Charakteristik der NH ₃ -Abbau-Kurven
		H ₂ O	NH ₃	K ₂ O		
1	80	0,92	0,12	0,03	1,04	Keine Verb., keine Adsorption
2	30	0,79	0,22	< 0,01	1,01	—
3	10	0,70	0,47	0,01	1,17	Keine Verb., keine Adsorption
4	5	0,61	0,41	0,00	1,02	—
5	10	0,71	0,05 Aceton		—	—

Die Ammoniakextraktion war im Frittengerät in zwei bis drei Tagen vollständig; zum Vergleiche wurde Präparat 3 in Versuch 5 einer Acetontrocknung unterworfen, die denselben Wassergehalt anzeigte wie die Ammoniaktrocknung. Der isotherme Abbau der Ammoniak-Extraktionspräparate bei — 79° ergab weder Andeutungen von Ammoniakaten, noch von einer nennenswerten Adsorption. Bemerkenswert ist die Zusammensetzung der Schlußpräparate: Sie enthalten je nach der Herstellung verschiedene Mengen Wassers, aber die Summe von Wasser und Ammoniak ergänzt sich zu 1 Mol. Ammoniak vermag in diesen Titanpräparaten somit Wasser zu ersetzen, wie wir dies bei Kieselhydraten aus Heulanditen und Desminen feststellten. Einen Hinweis auf das Bestehen eines freilich sehr lockeren Monohydrates ergab ferner der tensimetrische Abbau des ammoniakfreien Präparates Nr. 3. Zwar verlief die nach HÜTTIG aufgenommene

¹⁾ Die abgesaugten Zersetzungssäuren waren gelb und enthielten in 100 ccm 0,2 bis 1 g TiO₂ gelöst.

Isobare bei $p = 7,5$ mm Wasserdampfdruck zwischen Raumtemperatur und 300° ohne jede Diskontinuität¹⁾. Wohl aber ließ eine solche der isotherm bei $+29^\circ$ in dem BACHMANN'schen Gerät durchgeführte Wasserabbau und Aufbau erkennen, wie Abb. 8 zeigt.

Bei einem Wassergehalt von 2 Mol ist der Wasserdampfdruck des Bodenkörpers nur wenig kleiner als der freien Wassers; wenig oberhalb von 1 Mol wird er verschwindend klein; die Wiederwässerung führt zwischen 1 und 1,5 Mol wieder nahe zum Drucke freien Wassers, wobei die typische Hysterese zu erkennen ist. Bei $+29^\circ$ oder $+35^\circ$ im Vakuum getrocknet, hatten die Präparate Nr. 3 und 4 der Tabelle 5 die Zusammensetzung $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; bei $+77^\circ$ sank der Wassergehalt unter 1 Mol.

b) Thoriumoxyd/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Ein erstes Präparat wurde aus einer 10%igen ThCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur mit Ammoniak gefällt, mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen und im Schüttelgerät 6 Tage extrahiert. Der NH_3 -Abbau zeigte, daß das Präparat Ammoniak stark adsorbiert, aber keine Andeutung einer Verbindung. Das Abbauprodukt besaß die Zusammensetzung $\text{ThO}_2 \cdot 0,83 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{NH}_3$.

Ein zweites Präparat, das „Thoriummetaoxydhydrat“, wurde nach STEVENS²⁾ dargestellt. Dazu wurde zuerst durch Erhitzen von Thoriumoxyd im Chlorwasserstoffstrome ein „Thoriummetaoxychlorid“ bereitet, das sich in Wasser zu einem opalisierenden Sol löste. Eine in 500 ccm etwa 3,5 g Metaoxychlorid enthaltende Lösung wurde mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen und der Extraktion unterworfen. Der Abbau zeigte keine nennenswerte Adsorption und hinterließ als Bodenkörper $\text{ThO}_2 \cdot 0,01 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,04 \text{NH}_3$.

Das Ergebnis bietet nichts Überraschendes: Je nach der

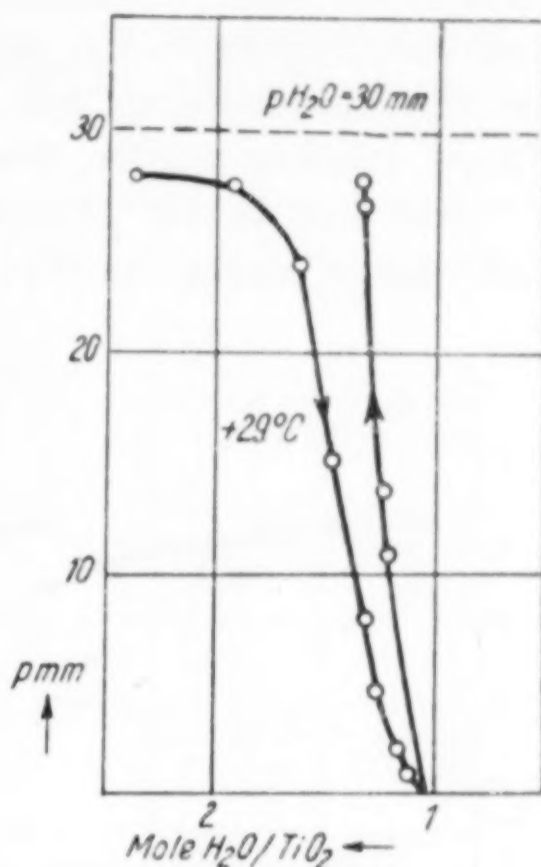


Abb. 8. System $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Ebenso wenig hatten im isobaren Abbau H. B. WEISER u. W. O. MILLIGAN, J. phys. Chem. 38 (1934), 512 ein Titanoxydhydrat finden können. In den Röntgenbildern traten nur die Linien des Anhydrids auf.

²⁾ H. P. STEVENS, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 41.

morphologischen Art adsorbierten die Präparate stark oder nicht. Andeutungen von Hydraten oder Ammoniakaten liegen nicht vor.

c) Zinndioxyd/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ¹⁾. Es wurden (vgl. Tabelle 6) einige „Zinnsäuren nach WILLSTÄTTER“ untersucht und zwei „Zinnsäuren nach MECKLENBURG“, wie sie nach diesem Autor durch Hydrolyse von Stannisulfatlösung mit Wasser von 0° bzw. mit siedendem Wasser erhalten wurden, sowie zwei Sonderpräparate.

Wie sich in der WILLSTÄTTER'schen und MECKLENBURG'schen Reihe zeigte, waren die jeweils bei höherer Temperatur dargestellten

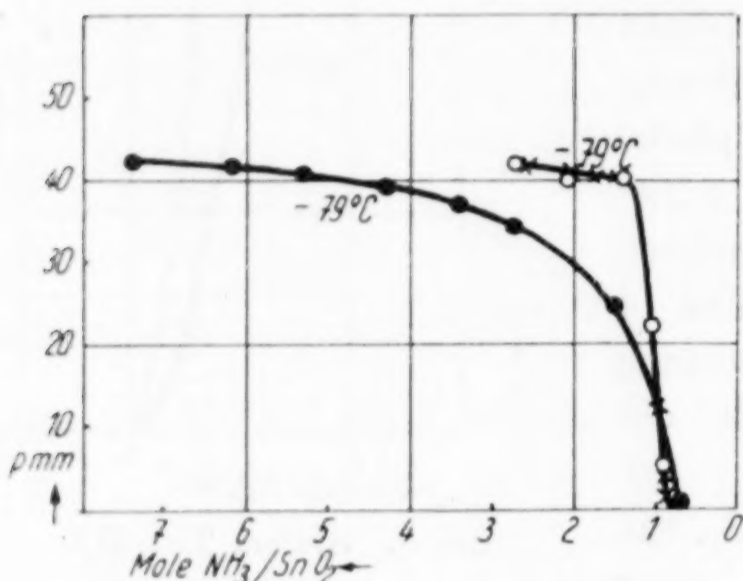


Abb. 9. (Vgl. Tab. 6)

- „Monozinnsäure“/ NH_3
- „Poly-a-Säure“, gelagert/ NH_3
- × „Poly-a-Säure“, frisch/ NH_3

Präparate 1, 3 und 6. Alterungserscheinungen verbunden mit Abnahme des Wassergehaltes zeigten die Vergleichspräparate 6a und 6b sowie 3a und 3b. Bei dieser „Poly-a-Säure“ wird das, was am Wassergehalte in der alternden Säure fehlt, sichtlich durch Ammoniak ersetzt; die Summe des im Zimmertemperaturpräparate festgehaltenen H_2O und NH_3 beträgt nahezu 1 Mol. Sonst fand sich eine solche Beziehung bei den Zinnsäuren aber nicht.

Zwei charakteristische Ammoniak-Abbaukurven gibt Abb. 9. Die der Monozinnsäure ist eine ausgesprochene Adsorptionskurve; die der Poly-a-Zinnsäure zeigt einen Steilabfall bei 1 NH_3 recht scharf, und zwar sowohl beim frischen, wie beim gealterten Präparate, deren Kurven sich decken. Auch in anderen Fällen, die in der Tabelle 6 vermerkt sind, macht sich ein derartiger Steilabfall bei

¹⁾ Ausführlicher Bericht in der Diplomarbeit von OTTO RAHLFS, Hannover 1928.

bzw. dem Ordnungsgrade der Alterung am nächsten kommenden Präparate die wasserärmsten (Präparat 3b und 4 gegenüber Präparat 3a; Präparat 7 gegenüber Präparat 6a). Diesem Befund ordnen sich einige Röntgenbilder zu: Das deutlichste Röntgenbild gab das 100°-Präparat nach MECKLENBURG; nächst dem kam die b_2 -Säure nach WILLSTÄTTER; keine bzw. äußerst schwache Interferenzen zeigten die

Tabelle 6
SnO₂/H₂O/NH₃

Nr.		Analyse nach beendetem tens. Abbau Mole pro 1 SnO ₂		Charakteristik der NH ₃ -Abbau-Kurven
		H ₂ O	NH ₃	
1	Monozinnsäure nach WILLSTÄTTER aus Pinksalz mit NH ₃ gefällt	1,40	0,26	Keine Verb.; Adsorption ¹⁾ (Abb. 9)
2	a ₁ -Säure nach WILLSTÄTTER aus Sn + Salpetersäure	0,96	0,39	Adsorption gering; Abfall bei 1 NH ₃
3	a) Poly-a-Säure nach WILLSTÄTTER aus Sn + HNO ₃ ohne Kühlung	0,63	0,37	Keine Adsorption. Abfall scharf bei 1 NH ₃ (Abb. 9) Σ H ₂ O, NH ₃ = 1,00 bzw. 1,04
	b) Dieselbe 118 Tage trocken gelagert	0,55	0,49	
4	b ₁ -Säure nach WILLSTÄTTER aus Sn + siedender HNO ₃	0,55	0,28	Keine Adsorption. Abfall bei 1 NH ₃
5	b ₂ -Säure nach WILLSTÄTTER aus Präpariersalz ²⁾ bei 70° mit CO ₂ als derbkörniger Niederschlag	0,60	0,24	Adsorption unbedeutend. Abfall unscharf
6	a) 0°-Säure nach MECKLENBURG	1,08	0,5	Keine Verb. Starke Adsorption ¹⁾
	b) Dieselbe nach NH ₃ -Abbau wieder aufgebaut; gealtert	0,80	0,45	Adsorption schwach; Abfall bei etwa 1 NH ₃
7	100°-Säure nach MECKLENBURG	0,78	0,29	Adsorption schwach; Abfall bei 1–0,5 NH ₃
8	Zinnsäure aus Präpariersalz durch Eintragen in 50%ige Essigsäure	0,75	0,37	Keine Adsorption; Abfall zwischen 2 und 1 NH ₃
9	Zinnsäure aus FRÉMY'schem Salz, K ₂ O·5SnO ₂ ·4H ₂ O ³⁾ durch Eintragen in 50%ige Essigsäure	0,71	0,48	Keine Adsorption; Abfall bei 1–0,6 NH ₃

¹⁾ Das mit flüssigem Ammoniak durchtränkte Präparat erschien himmelblau; der gleiche optische Effekt war auch bei dem sehr lockeren WILLSTÄTTER'schen C_a-Tonerdepräparat [Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 298] aufgetreten und fand sich hier auch bei der 0°-Zinnsäure nach MECKLENBURG.

²⁾ Laut Analyse SnO₂·1,04Na₂O·3,06H₂O.

³⁾ Gef. K₂O 10,5%; ber. 10,2%.

1 NH_3 geltend, doch keineswegs bei allen. Hiernach liegen die Zinnoxyhydrate an der Grenze, wo Andeutungen stöchiometrischer Wasser- und Ammoniakbindungen auftreten, im übrigen aber die an das Morphologische der Präparate gebundenen Erscheinungen überwiegen. Dies ordnet sich der reichhaltigen bisherigen Erfahrung über die Zinnsäuren zu.

3. Vanadinsäure und Tellursäure

Beide Stoffe werden hier zusammengefaßt, weil bei ihnen der Wasserabbau und nicht die Ammoniakextraktion im Vordergrund der Arbeit stand. Bei unserer Vanadinsäuregallerte führte die Behandlung mit Ammoniak sogleich zu farblosen Lösungen von Ammoniumvanadat; Orthotellursäure erwies sich gegenüber Ammoniak als sehr resistent. Eine systematische Untersuchung etwaiger Ammoniakverbindungen der von uns dargestellten Metatellursäure bleibt eine Aufgabe für später.

Zur Herstellung des Vanadinsäurepräparates wurde nach PRANDTL und HESS¹⁾ zunächst eine alkoholische Vanadinsäure-äthylester-Lösung hergestellt, wozu 10 g V_2O_5 aus NH_4VO_3 10 Stunden unter Rückfluß mit 500 ccm Alkohol gekocht wurden und das Filtrat bei 90—95° auf etwa 70 ccm eingengt wurde. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur mit Wasser verseift und die Vanadinsäuregallerte auf einem Celta-Membranfilter (für organische Stoffe) gesammelt. Ein Teil der Gallerte wurde zum Wasserabbau verwendet, ein anderer zur Acetontrocknung.

Bei der niedrigsten Temperatur des isobaren Wasserabbaues ($p = 10$ mm) 17,5° wurde zunächst der dem Präparate noch anhaftende Alkohol beseitigt. Das weitere Ergebnis²⁾ zeigt Abb. 10. Wie man sieht, liegt ein Vanadinpentoxydmonohydrat, HVO_3 , vor. Die Acetontrocknung der Gallerte führte in 6 Tagen bei Raumtemperatur zu $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,08 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,56 \text{Aceton}$, d. h. ebenfalls zum Monohydrat. Die Präparate waren rotbraun. Ein Versuch, dem acetontrocknen Präparate bei Raumtemperatur Ammoniak anzulagern, führte nicht zum Ziele; das Präparat verfärbte sich und enthielt dann etwas weniger Sauerstoff als V_2O_5 entspricht; beim Erhitzen

¹⁾ W. PRANDTL u. L. HESS, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 103.

²⁾ Man verfuhr hier wie bei der Tellursäure technisch so, daß man bei Temperaturen geeigneter Siedeflüssigkeiten jedesmal ein kleines Stück (2—4 Punkte) einer Isothermen aufnahm und so den für den Druck von 10 mm eingegabelten Wassergehalt des Bodenkörpers erhielt.

entwickelte sich ein Geruch nach Acetamid. $V_2O_5 \cdot H_2O$ haben bereits HÜTTIG und KÖNIG bei isobarem Abbau von Präparaten bestimmten Alterungsgrades erhalten und außerdem das Halbhydrat $V_2O_5 \cdot 0,5 H_2O$.

Über das Bestehen des Tellurtrioxydmonohydrats, $TeO_3 \cdot H_2O$ bzw. der Metatellursäure, H_2TeO_4 , waren die Ansichten geteilt. Zwar hatte bereits BERZELIUS durch Erhitzen der Orthotellursäure bei 160° das Monohydrat erhalten und ein Doktorand hatte es erfolgreich wiederholt; aber ein systematischer Wasserabbau fehlte noch, weswegen sich die Nachwelt zweifelnd äußerte.

Das Tensimeter wurde mit einem KAHLBAUM'schen Präparat von Orthotellursäure (gef. 55,51% Te, ber. für $TeO_3 \cdot 3 H_2O$ 55,57%) und etwas Wasser beschickt und der isobare Abbau ausgeführt. Die für $p = 10$ mm zusammengehörenden Werte von Temperatur und Wassergehalt des Bodenkörpers (n Mole) finden sich in Abb. 10 und in folgender Zusammenstellung:

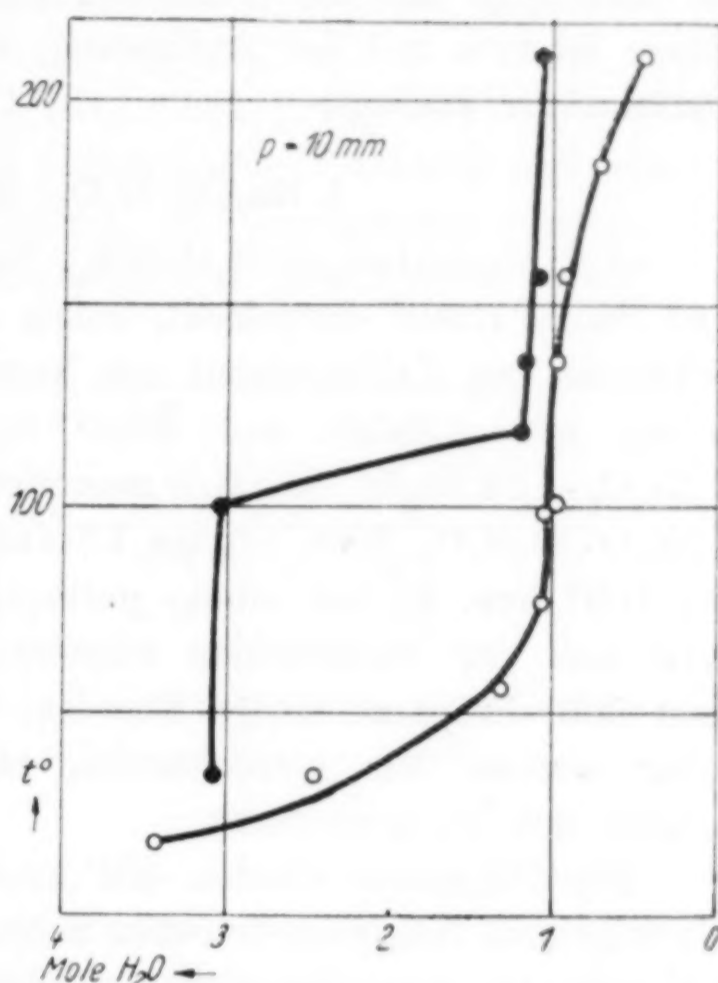


Abb. 10

● Isobarer Abbau des Systems TeO_3/H_2O
○ Isobarer Abbau des Systems V_2O_5/H_2O

t°	34,6	100	119	136	156	211	280
n	3,07	3,00*; 3,04	1,20*	1,17	1,08	1,08	0,6 (verfärbte sich nach Gelb; $> 300^\circ$ Zersetzung unter Gasentwicklung).

n 3,07 3,00*; 3,04 1,20* 1,17 1,08 1,08 0,6 (verfärbte sich nach Gelb; $> 300^\circ$ Zersetzung unter Gasentwicklung).

Die mit * versehenen Werte lieferte ein Sonderversuch, der mit $TeO_3 \cdot 3 H_2O$ ohne Wasserzusatz angesetzt war. Nach unseren Ergebnissen besteht außer dem Trihydrat das Monohydrat, womit der gewünschte Nachweis erbracht ist.

Durch Ammoniakextraktion des Trihydrats vermochten wir weder das Monohydrat noch ein Ammoniakat des Trihydrats zu erhalten. Vielmehr hinterblieb $TeO_3 \cdot 2,93 H_2O \cdot 0,02 NH_3$. Auch als man bei Raumtemperatur Orthotellursäure einen Tag lang mit flüssigem

Ammoniak überschichtet aufbewahrte, wurde kein Wasser entzogen; das Ammoniak gefror bei -79° alsbald, ein Zeichen, daß es wasserfrei geblieben war. Der tensimetrische Abbau führte zu einem Schlußpräparate mit 0,3 Mol NH_3 . Es war somit auch hier verhältnismäßig nur sehr wenig Ammoniak addiert worden. Dies steht im Einklange mit der Tatsache, daß $\text{Te}(\text{OH})_6$ eine sehr schwache Säure ist bzw. mit der Auffassung, daß sie im festen Zustande als Pseudosäure vorliegt.

4. Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; Sb_2O_5 ; Bi_2O_3 .

a) Niobpentoxyd/ H_2O / NH_3 . Natriumniobat wurde nach BALKE und SMITH (1908) dargestellt, indem man die filtrierte Lösung einer Schmelze von Kaliumniobat mit Natronlauge fällte und den Niederschlag mit Alkohol und Äther trocknete. Die Analyse ergab: $6 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7,09 \text{Na}_2\text{O} \cdot 30,5 \text{H}_2\text{O}$ gegenüber der Literaturangabe: $6 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$. Eine 1%ige Lösung dieses Natriumniobates wurde bei 100° bzw. 0° mit einem geringen Überschuß von $n\text{-HNO}_3$ zersetzt und der Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen, wozu bei dem 100° -Präparat einige Stunden, bei dem 0° -Präparat $1\frac{1}{2}$ Tag nötig waren. Die getrockneten, reinweißen, lockeren Präparate zeigten den Glimmeffekt.

Die Präparate wurden mit Ammoniak extrahiert (3—5 Tage); die folgenden Analysen betreffen Schlußpräparate des tensimetrischen NH_3 -Abbaus bzw. Zimmertemperatur-Präparate, wie sie erhalten waren, ohne daß man den NH_3 -Abbau systematisch verfolgte. Die Abbaukurven zeigten bei -79° keine Diskontinuität, wohl aber

	Mole pro 1 Nb_2O_5		$\Sigma \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$
	H_2O	NH_3	
100°-Präparat (Schlußpräparat)	2,14	1,28	—
100°-Präparat (Zimmertemperatur-Präp.)	1,98	1,18	—
0°-Präparat (Schlußpräparat)	1,46	1,69	3,15
0°-Präparat (Zimmertemperatur-Präp.)	1,38	1,80	3,18

starke Adsorption. Das Ammoniakat des 100° -Präparates kommt somit der Formel $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 1 \text{NH}_3$ bzw. $(\text{NH}_4\text{H}_3)\text{Nb}_2\text{O}_7$ nahe. Wenn man die Summen der Gehalte an H_2O und NH_3 in den 0° -Präparaten abrundete, ergäbe sich $3(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3) \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$. Man könnte in diesem Falle von einem Niobpentoxydhydratammin sprechen, während im ersten Falle, wo die Darstellungstemperatur des Hydrates eine höhere war, sich eine Ordnung zur Pyroniobsäure ergäbe. Das

sind Vorschläge; sicher ist das Vorhandensein eines bestimmten Wasser- und Ammoniakbindungsvermögens. Ein isobarer Hydratabbau des Niobpentoxydhydrates ergab bei beiden Präparaten übereinstimmend zwischen Raumtemperatur und 200° keinerlei Diskontinuität. Andeutungen eines Halbhydrates, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, hatten HÜTTIG und KÖNIG an einem künstlich gealterten Präparate im isobaren Versuch gefunden.

b) Tantalpentoxyd/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Ein 100° - und ein 0° -Präparat wurde entsprechend aus einem nach G. JANDER und SCHULZ hergestellten Kaliumtantalat bereitet. Die Oxydhydrate ergaben den Glimmeffekt. Die Schlußpräparate des tensimetrischen Abbaus hatten die Zusammensetzung:

	Mole pro 1 Ta_2O_5	
	H_2O	NH_3
100° -Präparat	2,35	1,42
0° -Präparat	2,34	1,80

Die Kurven zeigten keine Diskontinuitäten, aber starke Adsorptionen. Anhaltspunkte für stöchiometrische Verhältnisse lassen sich hier schwerlich finden.

c) Antimonpentoxyd/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Die Präparate wurden durch Hydrolyse von je 50 ccm Antimonpentachlorid mit 3—4 Litern Wassers bei 100° bzw. bei 0° hergestellt. Das Auswaschen des 100° -Präparates dauerte bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auf einem Membranfilter 5 Tage, des Reinigen des 0° -Präparates durch Dialyse 33 Tage. Das 100° -Präparat war reinweiß, das 0° -Präparat hellgrau.

	Extraktion	Mole pro 1 Sb_2O_5		Bemerkungen
		H_2O	NH_3	
100° -Präp.	Schüttel- und Frittengerät 8 Tage	1,71	0,80	Die Analyse betrifft ein bei t bis $+56^{\circ}$ abgebautes Präp.
0° -Präp.	Schüttelgerät 8 Tage	1,69	1,18	Abbau bis Raumtemp. fortgesetzt
0° -Präp.	mit Aceton extrah.	1,73	0,5 Aceton	—

Nach SIMON u. THALER sowie G. JANDER und Mitarbeitern besteht ein Antimonpentoxydhydrat $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,667 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $3 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$. Mit diesem Wassergehalte lassen sich die

von uns in der verschiedenen Art gefundenen Werte vereinbaren. Was den Ammoniakgehalt betrifft, so lag er bei dem 100°-Präparat bei 1 NH₃, wenn man den bis 0° durchgeführten Abbau zugrunde legt. Wenn man den NH₃-Gehalt mit 1 Mol in die Formel mit 1,665 H₂O einsetzt, so läßt sich eine Formulierung als saures Ammoniummetaantimonat¹⁾ finden. Das bleibt zweifelhaft. Als erwiesen muß die Hydratformel gelten. Für chemische Bindungen eines Mols Ammoniak, und zwar als Basis, spricht die folgende Beobachtung, die allerdings nur bei dem 100°-Präparat, nicht bei dem 0°-Präparat gemacht wurde: Das Hydrat wurde bei der Einwirkung des extrahierenden Ammoniaks gelb und quoll dabei erheblich. Diese Gelbfärbung blieb bis zur Zusammensetzung Sb₂O₅ · 1,7 H₂O · 1 NH₃ bei 0° bestehen, bei weiterer NH₃-Entziehung ging sie in das ursprüngliche Weiß über. Ebenso verschwand das Gelb, wenn man das eine Mol NH₃ mit 0,1 n-H₂SO₄ neutralisierte. Wenn man das Sb₂O₅ 1,7 H₂O · 1 NH₃ in Wasser suspendierte, so ließ sich bei Zusatz von 0,1 n-H₂SO₄ dieses Mol an dem Farbumschlag gelb-weiß und umgekehrt leidlich genau titrieren. Nach Zusatz von Ammoniak oder auch Alkalilauge trat die gelbe Farbe wieder auf.

Wismutsesquioxyd/H₂O. Nach CORFIELD und WOODWARD wurde Bi₂O₃ in Glyzerin und Natronlauge gelöst und die Lösung entweder bei Raumtemperatur mit der etwa 20fachen Menge CO₂-freien Wassers hydrolysiert, wobei ein Hydrat anfiel, das auf dem Membranfilter gewaschen wurde (18°-Präparat); oder es wurde die Lösung heiß mit einem geringen Überschuß an Ammoniak gefällt (100°-Präparat); das ausgefallene Gel wurde beim Auswaschen körnig. Die Ammoniakextraktion nahm 3 Tage in Anspruch und ergab:

	Mole pro 1 Bi ₂ O ₃	
	H ₂ O	NH ₃
100°-Präparat	0,79	0,10
18°-Präparat	1,33	0,14

Der Wassergehalt stimmt mit keinem der in der Literatur beschriebenen Hydrate überein. Wesentlich ist, daß Ammoniak nur

¹⁾ Die mehrfach befürwortete Formel (vgl. bei FRICKE u. HÜTTIG, sowie bei ASMUSSEN, Chem. Ztrbl. 1940, I, 2296) einer Art Orthoantimonsäure HSb(OH)₆ scheint hier unzuständig.

in geringem Maße verfestigt wurde; auch die Form der Abbaukurve des 18⁰-Präparates deutete auf eine nur mäßig starke Adsorption.

5. Varia aus der VI. bis VIII. Gruppe

a) Wolframsäuren. Die weiße und gelbe Wolframsäure wurde nach H. u. W. BILTZ¹⁾ dargestellt. Die wasserhaltigen Präparate bildeten mit Ammoniak sofort Wolframatlösungen, weswegen die Trocknung mit Aceton durchgeführt wurde.

	Mole pro 1 WO ₃	
	H ₂ O	Aceton
Weisse Wolframsäure	0,78	0,47
Gelbe Wolframsäure	1,05	0,07

Im ersten Falle liegt also ein Präparat vor, das keinen stöchiometrisch bestimmten Wassergehalt erkennen läßt, aber stark Aceton adsorbiert; im zweiten Falle die Metawolframsäure, H₂WO₄. Diese Erfahrungen lassen sich durchaus mit solchen anderer Autoren vereinbaren.

b) UO₄/H₂O/NH₃. Aus einer Lösung von 10 g Uranylнитrat in 90 ccm Wasser wurde mit 5 ccm 30%igen Wasserstoffsuperoxyds ein weißgelber Peroxydhydrat-Niederschlag gefällt, der auf dem Membranfilter kalt ausgewaschen wurde.

Präparat I mit flüssigem NH ₃ extrahiert. . (Zimmertemperaturpräparat)	UO ₄ · 1,92 H ₂ O · 0,13 NH ₃
Präparat II, ebenso, dann tensimetr. abgebaut	UO ₄ ²⁾ · 1,96 H ₂ O · 0,14 NH ₃
Präparat II, mit Aceton getrocknet	UO ₄ · 1,99 H ₂ O · 0,01 Aceton

Der tensimetrische Versuch zeigte nur unbedeutende Adsorption. Es liegt das Urantetroxyd-Dihydrat vor, wie es bereits ROSENHEIM und DAEHR durch Entwässern aus Trihydrat erhalten haben. Ammoniak wurde von diesem Hydrat nicht nennenswert gebunden.

c) Manganige Säure. Unter dieser Bezeichnungsweise ist über das Monohydrat, MnO₂ · H₂O, bereits berichtet worden³⁾. Wir

¹⁾ H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der unorg. Experimentalchemie. 4. Aufl. 1920, S. 220.

²⁾ Das Präparat wurde auf aktiven Sauerstoff geprüft; es enthielt, nahezu formelgerecht, 0,95 g-Atome.

³⁾ W. BILTZ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 4. Juli 1930.

erhielten es ammoniakhaltig durch Ammoniakextraktion eines wasserhaltigen Mangandioxyd-Präparates. Der NH_3 -Abbau deutete scharf auf das Bestehen des Monammins; ein Diammin fand sich angedeutet; die Formulierung $(\text{NH}_4\text{H})\text{MnO}_3$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_3$ als saueres bzw. neutrales Manganit wurde erörtert. Ein isobarer Wasserabbau eines wasserhaltigen MnO_2 ließ keinen bestimmten Schluß auf das Bestehen eines Hydrates zu.

d) Ferrioxyd/ H_2O / NH_3 . (Bearbeiter G. A. LEHRER). Das Präparat wurde nach WILLSTÄTTER und Mitarbeitern durch Eintragen einer Ferriammoniumsulfat-Lösung in ammoniumsulfathaltiges Ammoniak dargestellt.

Präparat I, extrahiert mit fl. NH_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,08 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,58 \text{NH}_3$
Präparat II, extrahiert mit fl. NH_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,23 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,67 \text{NH}_3$
Präparat III (20 Monate unter Wasser gealtert und hellrot geworden)	
a) extrahiert mit fl. NH_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,01 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,17 \text{NH}_3$
b) extrahiert mit Aceton	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,00 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,48 \text{Aceton}$

In allen Fällen führte die Trocknung mehr oder weniger scharf zum Monohydrat. Die frischen Präparate verfestigten, wie auch die Abbaukurve von Präp. I im Gegensatz zu der von Präp. IIIa zeigte, außerdem noch reichlich Ammoniak.

III. Zur Auswertung

Wir wollen gern wissen, welche Beziehungen zwischen einem Oxyd und Wasser bestehen und welche Beziehungen zwischen Ammoniak und einem wasserhaltigen Oxyd sich einstellen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, kann die Wasserbindung sehr verschiedener Art sein: Das Wasser kann, um nur das Wesentlichste zu kennzeichnen¹⁾, adsorbiert, okkludiert, in verschiedener Weise u. a. als Quellungswasser gelöst, als Hydratwasser gebunden sein oder zur Bildung von Hydroxyden (Basen oder Säuren) führen. Wie ganz allgemein²⁾ gilt auch hier, daß eine Bindungsart (z. B. eine Adsorp-

¹⁾ Vgl. die übersichtliche Tabelle von R. BÜLL, Angew. Chem. **49** (1936), 145, zitiert bei O. GLEMSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 821.

²⁾ Daß eine Adsorption als Vorbedingung für eine darauffolgende chemische Bindung u. U. einen Teil des Erscheinungsbildes beherrscht, ist auf dem Gebiete der physiologisch-chemischen Toxin/Antitoxin-Reaktionen wohl zuerst mit besonderer Bestimmtheit erkannt worden.

Tabelle 7

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
—	Be(OH)_2 $< 0,01 \text{ NH}_3$	—	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{u. a.} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \\ 1 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	Gebiet			
NaOH H_2O $< 0,01 \text{ NH}_3$	—	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{u. a.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{u. a.} \\ 6 \text{ SiO}_2 \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	starker Sauerstoff —			
—	Ca(OH)_2 $\text{xH}_2\text{O}, < 0,1 \text{ NH}_3$	—	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{TiO}_2 \\ \Sigma \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3 \sim 1 \end{smallmatrix}}$	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{HVO}_3 \\ 1 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	Säuren	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{MnO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O} \\ 1 \text{ bzw. } 2 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ $0,2-0,7 \text{ NH}_3$ adsorbiert $\text{NiO} > 1 \text{ H}_2\text{O}$ $\sim 0,1 \text{ NH}_3$
Cu(OH)_2 $\sim 0,1 \text{ NH}_3$ Quellung	ZnO $\sim 1,8 \text{ H}_2\text{O}$ $\sim 0,6 \text{ NH}_3$ Quellung	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{Ga}_2\text{O}_3 \\ \sim 1 \text{ H}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ u. mehr NH}_3 \end{smallmatrix}}$	—	—	—	—	
—	—	—	—	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 2 \text{ H}_2\text{O}, \\ \sim 1 \text{ NH}_3 \text{ bzw.} \\ \Sigma \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3 \sim 3 \end{smallmatrix}}$	—	—	
—	—	—	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{SnO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3 \\ \text{variabel.} \\ \text{u. U. Verbindg.} \\ \text{angedeutet} \end{smallmatrix}}$	$\boxed{\begin{smallmatrix} 3 \text{ Sb}_2\text{O}_5 \\ 5 \text{ H}_2\text{O} \\ 3 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	H_2TeO_4 nicht untersucht; H_6TeO_6 0,02 bis 0,3 NH_3	—	
—	Ba(OH)_2 xH_2O $< 0,1 \text{ NH}_3$	La(OH)_3 xH_2O $< 0,1 \text{ NH}_3$	—	Ta_2O_5 $\text{xH}_2\text{O}, \text{yNH}_3$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ $\sim 0,1 \text{ NH}_3$	$\boxed{\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{WO}_4 \\ 2 \text{ NH}_3 \end{smallmatrix}}$	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	$\text{ThO}_2; \text{H}_2\text{O u.}$ NH_3 variabel adsorbiert	—	$\text{UO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\sim 0,1 \text{ NH}_3$		

tion) die Vorstufe und Vorbedingung einer anderen, z. B. einer Hydroxydbildung sein kann. Was die Ammoniakbindung betrifft, so gilt hier von vornherein dasselbe: Wir haben mit Adsorption, Okklusion und Lösung zu rechnen; es können sich Ammoniakate bilden und im Grenzfalle Ammoniumsalze.

Die im vorstehenden beigebrachten Stichproben aus der Oxyd/Wasser/Ammoniak-Chemie sind in Tabelle 7 nach dem Periodischen System geordnet. Dabei sind die Systeme, bei denen stöchiometrisch bestimmte Ammoniakverbindungen auftreten, umrahmt; die, bei denen Andeutungen hierfür vorliegen, gestrichelt umrahmt. Nicht aufgenommen sind die starken Sauerstoffsäuren, bei welchen das Entstehen von Ammoniumsalzen als selbstverständlich nicht besonders untersucht wurde. Auf dem sonstigen Gesamtgebiete ergibt sich folgendes: Die Fähigkeit der wasserhaltigen Oxyde, Ammoniak stöchiometrisch zu binden, nimmt von links nach rechts zu und von oben nach unten ab, d. h. in derselben Reihenfolge, wie der Säurecharakter der Hydroxyde steigt bzw. sinkt. Das ist das Grundergebnis, das nunmehr eine Erörterung fordert, inwieweit unsere Präparate als Ammoniumsalze gelten dürfen. Man hatte sich bisher auch bei den Hydraten Zurückhaltung auferlegt und z. B. lieber von „Kieselhydraten“ statt von „Kieselsäuren“ gesprochen. Auch jetzt bleibt neben der sichergestellten Allgemeinerkenntnis im besonderen die größte Vorsicht vonnöten, und die Einzelheiten bilden eher Vorschläge als Sicherheit.

Zum allgemeinen Thema ist noch folgendes zu sagen: In den beiden ersten Hauptgruppen und bei dem unteren Homologen der III. Gruppe treten keine Ammoniakbindungen auf; wohl aber in der Nebengruppe sehr charakteristisch von Cu über Zn zu Ga steigend; bei den ersten Quellungen als Vorstufen einer Bindung, beim Gallium Andeutungen bestimmter Verbindungen. Die Orthotellursäure ist als Säure sehr schwach; es gelang uns nicht, Ammoniak anzulagern. Andererseits mußte man von vornherein erwarten, daß eine manganige Säure eine sehr schwache Säure ist; das Ammoniak wird in der Tat aus dem Ammoniummanganit sehr leicht abgespalten. Das frische Ferrioxymonohydrat zeigte nennenswerte NH_3 -Aufnahme, das gealterte nicht (vgl. über die Funktion des Wassers in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, beurteilt nach der Silberferritreaktion die Arbeiten von A. KRAUSE). Nickelhydroxyd bindet Ammoniak nicht nennenswert.

Viele an sich unbeständige Sauerstoffsäuren werden durch Salzbildung stabilisiert¹⁾. Demnach ist es sehr wohl denkbar, daß eine Oxyd/Wasser-Verbindung, die an sich nicht faßbar ist, durch gleichzeitiges Vorhandensein von Ammoniak als stöchiometrisches Oxydhydratammin bzw. Ammoniumsalz erhalten bleibt. So war es in den Systemen $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ nicht mit Bestimmtheit möglich gewesen, Hydrate zu erkennen [vergleiche hinsichtlich des negativen Befundes beim SnO_2 u. a. H. B. WEISER und W. O. MILLIGAN²⁾]; aber bei Gegenwart von Ammoniak fanden sich dafür Andeutungen. Ferner war es bei dielektrischen Messungen nicht möglich, im System $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ das Bestehen ortsfest gebundenen Wassers nachzuweisen³⁾; es wäre denkbar, daß dies im System $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ glückt.

Wenn wir eine Ammoniumsalzbildung, also eine Addition von NH_3 an den Säurewasserstoff erörtern, so darf daneben nicht außer acht bleiben, daß sehr bestimmte Kennzeichen für eine Substitution von Wasser durch Ammoniak gewonnen wurden. Substitutionen traten auf bei Kieselhydraten, bei Titandioxydhydraten und bei Niobpentoxydhydraten. Aber ein ordnender Eingriff höherer Temperatur kann, so scheint es, ein Ammoniakat u. U. in ein Ammoniumsalz, bzw. ein Hydrat in eine Säure verwandeln. Das 100°-Präparat im System $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ verhielt sich ähnlich wie ein Salz, es ließ sich quasi durch Titrieren herstellen und zerlegen, wobei der Farbumschlag leitete. Aber das 0°-Präparat desselben Systems zeigte dies nicht, dürfte also als Hydratammin anzusprechen sein. Ähnlich lag es beim Niob. „Die weiße Wolframsäure“ ist eine Adsorptionsverbindung, aber die gelbe eine echte Säure.

Folgende Einzelheiten können unter den gewonnenen Gesichtspunkten noch zur Erörterung vorgetragen werden: Die Präparate aus dem System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ließen sich als Bauxithydratammine bzw. Hydragillit beschreiben. Nachdem nunmehr in unserem Zusammenhange die Tonerde als aluminatbildend erscheint, kann man das Metahydroxydammin oder Bauxitdiammin, $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] 2\text{NH}_3$, schreiben: $(\text{NH}_4)\text{AlO}_2$, d. h. als Ammoniummetaaluminat, was sehr einfach ist. Die A- und B-Präparate würden dann lockere Hydrate bzw. Ammine dieses Ammoniummetaaluminates. Röntgeno-

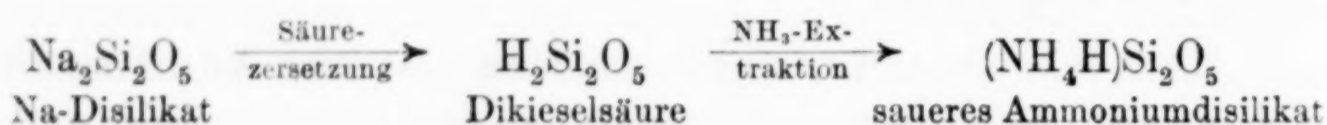
¹⁾ W. BILTZ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 12. 2. 1926.

²⁾ H. B. WEISER u. W. O. MILLIGAN, Trans. Faraday Soc. 32 (1936), 358.

³⁾ O. GLEMSER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 822.

graphisch gehören sie alle zusammen. Das ist nicht der Fall beim C_a -Tonerdehydrat $[Al_2O_3 \cdot H_2O] 2H_2O$, dessen Ammoniakverbindung sich nach der in Rede stehenden Stöchiometrie auch nur hydragillit-haltig etwa $(NH_4)AlO_2 \cdot Al(OH)_3 \cdot H_2O$ ¹⁾ formulieren ließe. Hier war das Bauxitdiagramm nur angedeutet und bei C_γ traten die „Zwischendiagramme“ bereits scharf auf. Vom Hydrargillit selbst ist kein NH_3 -Derivat bekannt.

Das Hydratammin aus Disilikat ließ sich formulieren als $6SiO_2 \cdot 3H_2O \cdot 3NH_3$; die in Rede stehende Stöchiometrie würde es saueres Ammoniumdisilikat, $(NH_4H)Si_2O_5$, nennen, was wiederum sehr einfach ist und unmittelbar den Zusammenhang mit dem Ausgangsstoffe, $Na_2Si_2O_5$, wiedergibt:



Über die Verbindungsnatur des Natriumdisilikates besteht kein Zweifel; ebensowenig über die stöchiometrische Zusammensetzung des ammoniakreichsten Extraktionsgutes des Kieselhydrates. Wenn diese, wie wir sehen, der Formel des Ammoniumdisilikates, und zwar des sauren entspricht, so ist wohl der Schluß berechtigt, daß die Etappe freie Dikieselsäure ist; sie verhält sich, wie zu erwarten, als schwache Säure und bindet nur die Hälfte des formelmäßig möglichen Ammoniaks in leicht abdissozierbarer Form.

Etwas anders liegt es mit der Formelgebung für das Kieselhydratammin aus Natriummetasilikat und unseren Mineralien, das laut Analyse und Tensionsanalyse $6SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4NH_3$ ist. Als Ammoniumsalz würde es am einfachsten $(NH_4)_2Si_3O_7$ geschrieben werden; diese Trikieselsäure „ $H_2Si_3O_7$ “ sollte danach aus der Metakieselsäure „ $H_6Si_3O_9$ “ durch Verlust von $2H_2O$ entstanden sein. Aber dieser Formulierung steht manches im Wege. Zwar tritt die Hydratationsstufe $6SiO_2 \cdot 2H_2O$ bzw. $H_2Si_3O_7$ bevorzugt häufig auf. Aber wir haben außer dem Hydratammin $6SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4NH_3$ auch die niederen mit 3, mit 2 und 1 NH_3 , die nur als Multipla sauren Ammoniumdisilikats formulierbar wären. Wesentlicher erscheinen noch die Einwände, daß weder vom Natrium noch vom Kalium Trisilikate im Zustandsdiagramm auftreten und die Sonderfälle, die uns bei den Heulanditen und dem Chabasit begegneten. So bleibt hier wohl vorerst die bis-

¹⁾ Hinsichtlich dieses Wassermoleküls wäre der Stoff ein Hydrat „zweiter Art“; vgl. dazu den Nomenklaturvorschlag Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 306.

herige Schilderung zu bevorzugen, wonach es sich um einen Wasserersatz durch Ammoniak im Metakieselhydrat handelt. Orthosilikate lieferten nur Adsorptionsverbindungen. Diese Beziehungen lassen sich formulieren wie folgt:

		Schematische Kieselhydratformel
$M_2Si_2O_5$ Disilikat	→ sauerer Ammoniumdisilikat	$(NH_4H)Si_2O_5$ $3H_2O \cdot 6SiO_2$
M_2SiO_3 Metasilikat	→ Hydratammin	$(4NH_3 \cdot 2H_2O)6SiO_2$ $6H_2O \cdot 6SiO_2$
M_4SiO_4 Orthosilikat	→ Adsorptionsverb. Gele	$(xNH_3 \cdot yH_2O \cdot SiO_2)_n$ $12H_2O \cdot 6SiO_2$

Diese Abstufung erscheint einigermaßen sinnvoll, und wir hätten demnach in der Kieselhydratamminreihe alle wesentlichen Typen der Wasser- und Ammoniakbindung vertreten.

Beim Titan lagen Anhaltspunkte über das Bestehen eines Monohydrates, will sagen, einer Metatitansäure, H_2TiO_3 , vor; aber das Verhalten gegenüber Ammoniak zeigte, daß hier keine Addition (Salzbildung), sondern eine Substitution (Austausch von Wasser gegen Ammoniak) einsetzt und sich $(H_2O, NH_3)TiO_2$ bildet. Beim Antimon war die auf sehr verschiedenen Wegen erhaltene Hydratformel $Sb_2O_5 \cdot 1,67H_2O$ bzw. $H_{10}Sb_6O_{20}$ nicht zweifelhaft; ebensowenig, daß es als Säure reagierend $3NH_3$ bindet. Aber es fragt sich, ob die herauskommende Formel $(NH_4)_3H_7Sb_6O_{20}$ zu vereinfachen wäre. Sehr einfach ist schließlich der für das Niobpentoxydhydratammin, $Nb_2O_5 \cdot 2H_2O \cdot 1NH_3$, bereits im vorangehenden Texte gemachte Vorschlag, wonach es als saurer Ammoniumpyroniobat $(NH_4H_3)Nb_2O_7$ formuliert wurde.

Meine erste Mitteilung über die Ammoniakextraktion von Kieselhydraten schloß 1927 mit dem folgenden Hinweise:

„Begreiflicherweise wünschte LIEBIG zu wissen, in welcher Art die Tonerde, der Ton, die Eisenoxyde und der Humus als Bestandteile des Ackerbodens Ammoniak zurückhalten. In einer Abhandlung über Kieselsäurehydrat und kieselbares Ammoniak¹⁾ verwarf LIEBIG die Auffassung, Ammoniak werde mit der Kieselsäure zu einem Ammoniumsalz verbunden; denn er vermied den Nachweis bestimmter, unveränderlicher Gewichtsverhältnisse und mit BERZELIUS

¹⁾ J. LIEBIG, Ann. Chem. 94 (1855) 373.

eine irgend nennenswerte Festigkeit der Bindungen; sowohl beim Trocknen wie beim ausgiebigen Auswaschen büßte das Kieselhydrat einen etwaigen ursprünglichen Ammoniakgehalt ein; doch LIEBIG fügte hinzu: „Das will natürlich nicht sagen, daß Kieselsäure und Ammoniak keine Anziehung zueinander hätten’.“

Diese „Anziehung“ scheint, wie wir jetzt allgemeiner sehen, manchmal wirklich so, wie die einer Säure zu einer Basis, manchmal aber auch so, wie in einem komplexen Ammoniakat, und manchmal wie in einer Adsorptionsverbindung.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorg. Chemie.
Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1940.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 94¹⁾

Rhodiumphosphide

VON FRIEDRICH-EMIL FALLER, ERICH FERDINAND STROTZER
UND WILHELM BILTZ

Mit 3 Abbildungen im Text

Über Verbindungen zwischen Rhodium und Phosphor war bisher nichts bekannt. Es machte keine Schwierigkeiten, nach unseren Arbeitsverfahren die folgenden Rhodiumphosphide herzustellen und zu untersuchen: Rhodiumtriphosphid, RhP_3 , Rhodiumdiphosphid, RhP_2 , Rhodiumphosphid, Rh_5P_4 bzw. $\text{RhP}_{0,8}$ und Rhodiumhalbphosphid, Rh_2P bzw. $\text{RhP}_{0,5}$. Das Rhodiumhalbphosphid hat die gleiche Struktur wie Iridiumhalbphosphid²⁾; das Rhodiumdiphosphid lieferte ein dem des Iridiumdiphosphids äußerst ähnliches Röntgenbild. Die Formel Rh_5P_4 bzw. $\text{RhP}_{0,8}$ kann nur mit der Sicherheit gegeben werden, die eine Tensionsanalyse und eine gewisse röntgenographische Eingabelung liefert, aber nicht mit der Sicherheit, die eine Strukturaufklärung gewährt; eine stöchiometrisch dem Rhodiumphosphid $\text{RhP}_{0,8}$ sehr nahekommende Verbindung haben wir unter den Phosphiden der VIII. Gruppe nur beim Nickel aufgefunden, dessen Röntgenbild dem des $\text{RhP}_{0,8}$ aber keineswegs besonders ähnlich ist. Mit der vorliegenden Arbeit sind in der siebenten und achten Gruppe des periodischen Systems unsere Phosphiduntersuchungen, die die erste Aufklärung der obwaltenden Verhältnisse zum Ziele hatten, vorläufig abgeschlossen.

§ 1. Präparate und Analytisches. Rhodiumpulver von der Firma W. C. Heraeus wurde entweder als solches verwendet, oder es wurde die Siebfeine, die durch ein DIN 70-Sieb ging, benutzt,

¹⁾ Beitrag 93 E. F. STROTZER, O. SCHNEIDER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 307, Uransulfide.

²⁾ M. ZUMBUSCH, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 322.

oder gelegentlich ein „aktiviertes“, sehr feinteiliges Rhodium, wie man es durch Reduktion von Rhodiumtrichlorid im Wasserstoffstrome erhält und wie es bei unseren Analysen anfiel. Für Phosphorgehalte bis hinauf zum Diphosphid konnten wir ohne weiteres durch die üblichen Drucksynthesen in evakuierten Quarzröhren bei etwa 800—950° zum Ziele gelangen; der Phosphor wurde vollständig aufgenommen. So wurden die Präparate der Tabelle 1 A mit $\frac{1}{2}$ bis etwa 2 g Metalleinwaage hergestellt und ferner mit je etwa

Tabelle 1
Rhodiumphosphid-Präparate
 n -Atome P auf 1 Atom Rh; R = Röntgenaufnahme

Journal-Nr.	Beschickung	Heizperiode		Bestimmung der Zusammensetzung durch	n	Verwendung
		Zeit in Std.	t°			
A. Drucksynthetische Präparate						
S 3	0,500 g Rh ungesiebt; Rh:P = 1:1,48	30	750 bis 850	Rückwaage	1,48	R; Ausarbeitung des Analyseverfahrens
S 5	1,773 g Rh ungesiebt; Rh:P = 1:2,03	150	850 bis 750	Analyse $\Sigma\%$ 100,2	2,02 ₄	R; Dichte; Reaktionsvermögen
S 18	1,902 g Rh gesiebt; Rh:P = 1:0,501	120	950	Rückwaage	0,501	R; Dichte; Reaktionsvermögen
B. Drucksynthetische Präparate „nach Faraday“						
F 1	2,115 g Rh aktiviert; Rh:P = 1:3,90	2 25	1000 ¹⁾ ~880	Analyse $\Sigma\%$ 100,8	2,98 ₅	R; Tensionsanalyse I
F 2	3,150 g Rh gesiebt; Rh:P = 1:3,68	30	900	Analyse $\Sigma\%$ 99,9	2,85 ₉	R; Tensionsanalyse II Dichte; Reaktionsvermögen

200 mg Metalleinwaage mehrere Präparate für die systematische Röntgenabsuchung des Gebietes (Tab. 4, S. 323, „Sondersynthesen“). Für phosphorreichere Präparate wurde zwar gelegentlich (Tab. 4, Journ.-Nr. 15 und 16) auch die einfache Drucksynthese benutzt, aber man kam bei der Herstellung des Rhodiumtriphosphids besser zum Ziele, wenn man im ungleichmäßig erhitzten Rohre Phosphor unter Über-

¹⁾ Ein Nachbehandeln des Präparates mit 0,700 g P (150 St.; 700°) und mit 0,153 g P (75 St.; 700°) ergab laut Rückwaage keine Vermehrung der Phosphoraufnahme. Die Analyse bezieht sich auf das nachbehandelte Präparat.

druck auf das in einem K-Masse-Tiegel hoherhitzte Metallpulver einwirken ließ (Versuchsanordnung „nach FARADAY“, Tabelle 1 B, F 1 und F 2). Die „Phosphorseite“ des horizontal liegenden Quarzrohres hatte dabei die Temperatur von 450—500°, die „Metallseite“ die von 800—1000°. Die Grenze RhP_3 wurde erreicht, aber auch nicht überschritten, selbst wenn man nachträglich das Triphosphid noch Drucksynthesen mit erheblichem Phosphorüberschusse (vgl. Tabelle 1, Anmerkung) unterwarf.

Wenn der Phosphor vom Metall vollständig aufgenommen war, ergab sich die Zusammensetzung der Präparate ohne weiteres aus den Einwaagen. Andernfalls wurde wie üblich der nicht gebundene Phosphor in der Spitze des Rohres gesammelt und gewogen, bzw. es wurde bei Verwendung eines K-Masse-Tiegels die Gewichtszunahme des Metalls bestimmt. Öffnen der Rohre erfolgte in der Kohlensäurewanne, Befreien der Präparate von etwaigem Gehalte an gelbem Phosphor durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther. Mehr und mehr legten wir Gewicht darauf, die Präparate durch Zentrifugieren unter Bromoform von Quarzsplittern zu befreien, wenn irgend die Wahrscheinlichkeit vorlag, daß solche beim Aufschneiden der Rohre zu den Präparaten gelangt waren.

Analysen wurden gelegentlich zur Kontrolle ausgeführt; sie waren wünschenswert zur Begutachtung der tensimetrischen Abbauprodukte. Bei dem für Iridiumphosphide bewährten chlorierenden Aufschluß¹⁾ ergaben sich hier Schwierigkeiten, wenn der Phosphorgehalt der Proben etwa 25% überschritt: Wenn nach erfolgter Chlorierung der Schiffcheninhalt mit Wasserstoff reduziert wurde, machte sich nämlich am Ausgange der Vorlagen ein eigenartig widriger Geruch bemerkbar und die Phosphorauswaagen wurden zu klein. Es ist nicht festgestellt worden, welche offenbar schwer kondensierbare Phosphorverbindung unter diesen Bedingungen, d. h. bei Reduktion in Anwesenheit des stark katalytisch wirkenden Rhodiums sich etwa bilden mag. Man griff zur Phosphorbestimmung auf den Aufschluß mit Soda/Salpeter in einem mit einer Schicht geschmolzener Soda ausgekleideten Platintiegel zurück und heizte sehr langsam an. Die Aufschlußmasse wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und das ungelöste braune Rhodiumoxyd mehrfach mit Salpetersäure ausgekocht. Die vereinigten Filtrate dienten zur Phosphorbestimmung nach Woy. Das Rhodiumoxyd war durch das Auskochen zwar phosphorsäurefrei, aber nicht salzfrei zu erhalten. Zur Rhodiumbestimmung mußte daher eine zweite Phosphidprobe verwendet werden, die man, falls es sich um ein höheres Phosphid handelte, zunächst bei Hochvakuum und 900—1000° in einem unglasierten, geräumigen²⁾

¹⁾ K. H. SÖFFGE, M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1940), 299.

²⁾ Das bei der Chlorierung entstehende Rhodiumchlorid ist sehr voluminös.

Porzellanschiffchen weitgehend entphosphorte. Nach dieser Vorbehandlung konnte der Rest an Phosphor durch Erhitzen im Chlorstrom bei 650—700° ohne die oben erwähnte Nebenerscheinung beseitigt und das erhaltene Rhodiumchlorid nach Ersatz der Chloratmosphäre durch CO₂ im Wasserstoffstrom bei 600—750° zu Metall reduziert werden. Nach Wiederholung des Chlorierens und Reduzierens wurde auf Gewichtskonstanz geprüft.

§ 2. Tensionsanalyse (Tabelle 2, Abb. 1). Bei Abbau I wurde dem Grenzpräparat mit $n = 2,98_5$ P etwas roter Phosphor zugefügt; wie der linke Teil der Abb. 1 zeigt, wird hiervon etwas in fester Lösung aufgenommen. Nach dessen Entfernung lag der Druckabfall

Tabelle 2

Tensionsanalyse zum System Rh/P

I. Einwaage: 1,596 g RhP _{2,98₅} (Präparat Tabelle 1; F 1) + 0,222 g P										
395°						412°				
<i>n</i>	3,75	3,49	3,38	3,32	3,3 ₂		3,30	3,20	3,10	3,09
<i>p</i> mm	539	547	409	264	7		523	218	189	8,5
430°			898°		968°					
<i>n</i>	3,03	3,0 ₃	3,03	3,0 ₃	3,03	2,97	2,89	2,73	2,09	2,08
<i>p</i> mm	96	0	223	0	41 v. o.	41	41	41	4,5	0,5
1100°										
<i>n</i>	2,08	2,04	1,88	1,67	1,43	1,18	0,96	0,79	0,788;	Σ % 99,9
<i>p</i> mm	27	25	25	25	26	25	25	23	0	
II. Einwaage: 2,004 g RhP _{2,85₀} (Präparat Tabelle 1; F 2)										
1012°										
<i>n</i>		2,65	2,39	2,15	2,11	2,08;	Σ % 99,6			
<i>p</i> mm		85	88	82	83	6,5				

bei $n = 3,03$. Es folgt ein Zweiphasengebiet bis $n = 2,08$. Dieses Zweiphasengebiet wurde bei 968° im Abbau I zwischen $n = 3,03$ und $n = 2,73$ abgesucht, im Abbau II mit einer neuen Einwaage bei 1012° zwischen $n = 2,65$ bis $n = 2,08$. Unterhalb des Diphosphids schließt sich, wie Abbau I bei 1100° zeigt, ein zweites Zweiphasengebiet an, dessen Grenze sich mit einiger Schärfe zu RhP_{0,8} ergibt. Die Einstellzeiten betrugen bei 968—1100° höchstens eine Stunde, bei niedrigeren Temperaturen einen Tag und mehr. Am meisten ließ wie immer die Einstellung im Gebiete des freien und gelösten Phosphors zu wünschen übrig; doch zeigt hier schon eine bescheidene Präzision, daß Phosphor noch unverbunden vorliegt.

Tensimetrisch ist somit das Bestehen von Rhodiumtriphosphid, Rhodiumdiphosphid und einem Rhodiumphosphid etwa $\text{RhP}_{0,8}$ bzw. Rh_5P_4 erwiesen. Bei dem letzten war der Druckeffekt zwar leidlich scharf, aber nicht groß, weil die Beobachtung an der Grenze der anwendbaren Temperaturen lag. Deswegen und

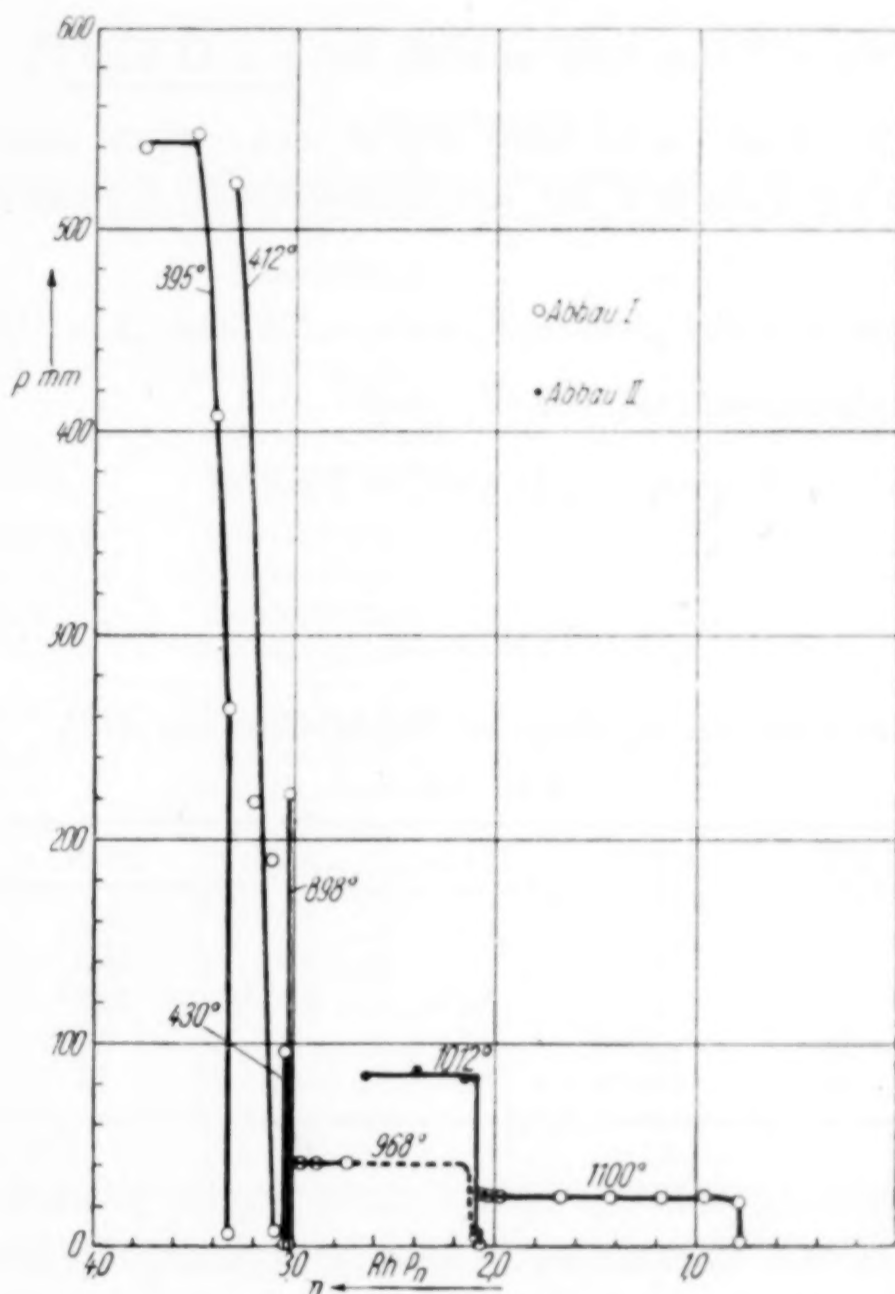
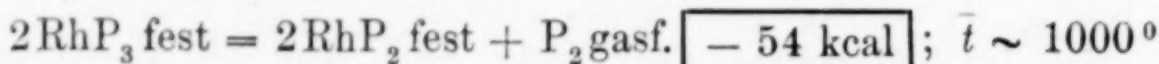


Abb. 1. Tensionsanalyse zum System Rh/P

wegen der ungewöhnlichen Zusammensetzung dieses Stoffes war hier eine röntgenographische Kontrolle besonders erwünscht.

Die Umkehrbarkeit des Dissoziationsvorganges ist erstens durch die Synthese der Präparate gezeigt, zweitens durch gelegentliche Druckeinstellung von oben bei der Aufnahme der Isothermen und ferner durch Sonderversuche (Tabelle 3), die zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdruckes von RhP_3 bei Bodenkörperkonzentrationen mit $n = 2,73$ während des Abbaues I und mit $n = 2,65$ während des Abbaues II vorgenommen wurden.

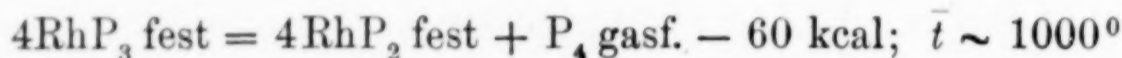
Die thermochemische Auswertung für die Abspaltung der Gasmolekülart P_2 ¹⁾ gibt dann VAN'T HOFF:



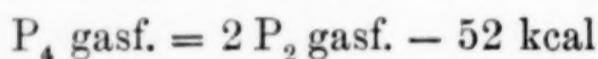
und mit: $P_2 \text{ gasf.} = 2P \text{ fest}$, weiß + 33 kcal, für die kondensierte Reaktion:



Der gleiche Wert (+ 11 kcal) ergibt sich, wenn man die aus den p_4 -Werten der Tabelle 3 für die Molekülart P_4 berechnete Dissoziationswärme:



und die Dissoziationswärme von P_4 gasf.:



zugrunde legt.

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von RhP_3 p in mm

t°	968	1005	1012	1038	1048	1067
$\Sigma p \text{ v. u.}$	—	78	—	130	164	223
$\Sigma p \text{ p. o.}$	—	72	—	130	160	223
$\Sigma \bar{p}$	41 ³⁾	75 ⁴⁾	84 ³⁾	130 ⁴⁾	162 ⁵⁾	223 ⁵⁾
p_4	22	40	45	71	89	125
p_2	19	35	39	59	73	98

Die Berechnung von Q_0 nach NERNST ergibt, je nachdem man mit der chemischen Konstanten 3 oder 4 rechnet, 56 bis 63 kcal, bzw. für die kondensierte Reaktion im Mittel 13 ± 1 kcal.

Die für die Dissoziation von Rhodiumdiphosphid in Rh_3P_4 nötige Wärmemenge läßt sich aus dem Wertepaare $t = 1100^\circ$; $p = 25$ mm

¹⁾ Die Partialdrucke von P_4 und P_2 wurden (vgl. Tabelle 3), wie früher unter Zugrundelegung der von STOCK und Mitarbeitern gemessenen Dissoziation des Phosphordampfes aus den beobachteten Summendrucken berechnet.

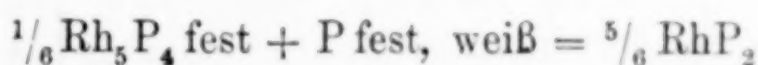
²⁾ Dieser Wert gilt wie bei früheren Gelegenheiten mit dem Vorbehalte, den die Nichtberücksichtigung des Temperaturganges der Wärmemenge nötig macht, die mit der Abspaltung gasförmigen Phosphors verbunden ist.

³⁾ Aus den Isothermen.

⁴⁾ Aufgenommen während des Abbaues I.

⁵⁾ Aufgenommen während des Abbaues II.

nach NERNST nur roh abschätzen. Hiernach würden bei der kondensierten Reaktion:



etwa 2 bis 3 kcal mehr frei, als bei der Bildung von Triphosphid aus Diphosphid und festem Phosphor.

Tabelle 4
Röntgenbilder

Cu_K-Strahlung; die mit * bezeichneten Linienmuster sind in Abb. 2 abgebildet

Journal-Nr.	<i>n</i>	Herstellung	Befund	Bemerkungen
—	0*	Rhodium metallisch	Rh	—
S 6 S 7	0,19 0,39 ₅ *	Sondersynthese Sondersynthese	Rh + RhP _{0,5} RhP _{0,5} + Rh	} Zweiphasen- gebiet
S 18 — — S 9	0,501* 0,61 ₅ * ¹⁾ 0,79 ₄ * ¹⁾ 0,80	Vgl. Tabelle 1 Sonderversuch Sonderversuch Sondersynthese	RhP _{0,5} RhP _{0,5} + RhP _{0,8} RhP _{0,8} RhP _{0,8}	Zweiphasengeb. — — —
S 10 S 11 S 12 S 3 S 13 S 14	1,00 1,20 1,40 1,48 1,60 1,80	Sondersynthese Sondersynthese Sondersynthese Vgl. Tabelle 1 Sondersynthese Sondersynthese	RhP _{0,8} + RhP ₂ RhP ₂ ; wenig RhP _{0,8} RhP ₂ ; wenig RhP _{0,8} Im wesentl. RhP ₂ RhP ₂ -Bild RhP ₂ -Bild	} Nach Tensions- analyse Zwei- phasengebiet
S 5 — S 15 S 16 F 2 F 1	2,02 ₄ 2,08* 2,50 2,76 2,85 ₉ 2,98 ₅ *	Vgl. Tabelle 1 Tensimetr. Abbau II Sondersynthese Sondersynthese Vgl. Tabelle 1 Vgl. Tabelle 1	RhP ₂ RhP ₂ RhP ₂ + RhP ₃ Im wesentl. RhP ₃ Im wesentl. RhP ₃ RhP ₃	

§ 3. Röntgenographisches. Die für Tabelle 4 benutzten Röntgenbilder wurden mit Cu_K-Strahlung von Fräulein MARIA ZUMBUSCH und zum Teil von dem Mitverfasser der vorliegenden Abhandlung, E. F. STROTZER, aufgenommen. Das Rhodiumhalbphosphid besitzt, wie bereits berichtet²⁾, die Antifluoritstruktur. Wie Tabelle 4 und Abb. 2 zeigen, tritt zwischen RhP_{0,5} und metallischem Rhodium weder ein neuer Stoff, noch eine nennenswerte Löslichkeit auf. Das Gebiet zwischen Rhodiumtriphosphid und Diphosphid bot kein besonderes Problem, weil es tensimetrisch — wenigstens für das Temperaturgebiet der Tensionsanalyse — vollkommen geklärt war. Röntgeno-

¹⁾ Durch Tempern einer Mischung von RhP_{0,5} und RhP₂ hergestellt.

²⁾ M. ZUMBUSCH, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 322.

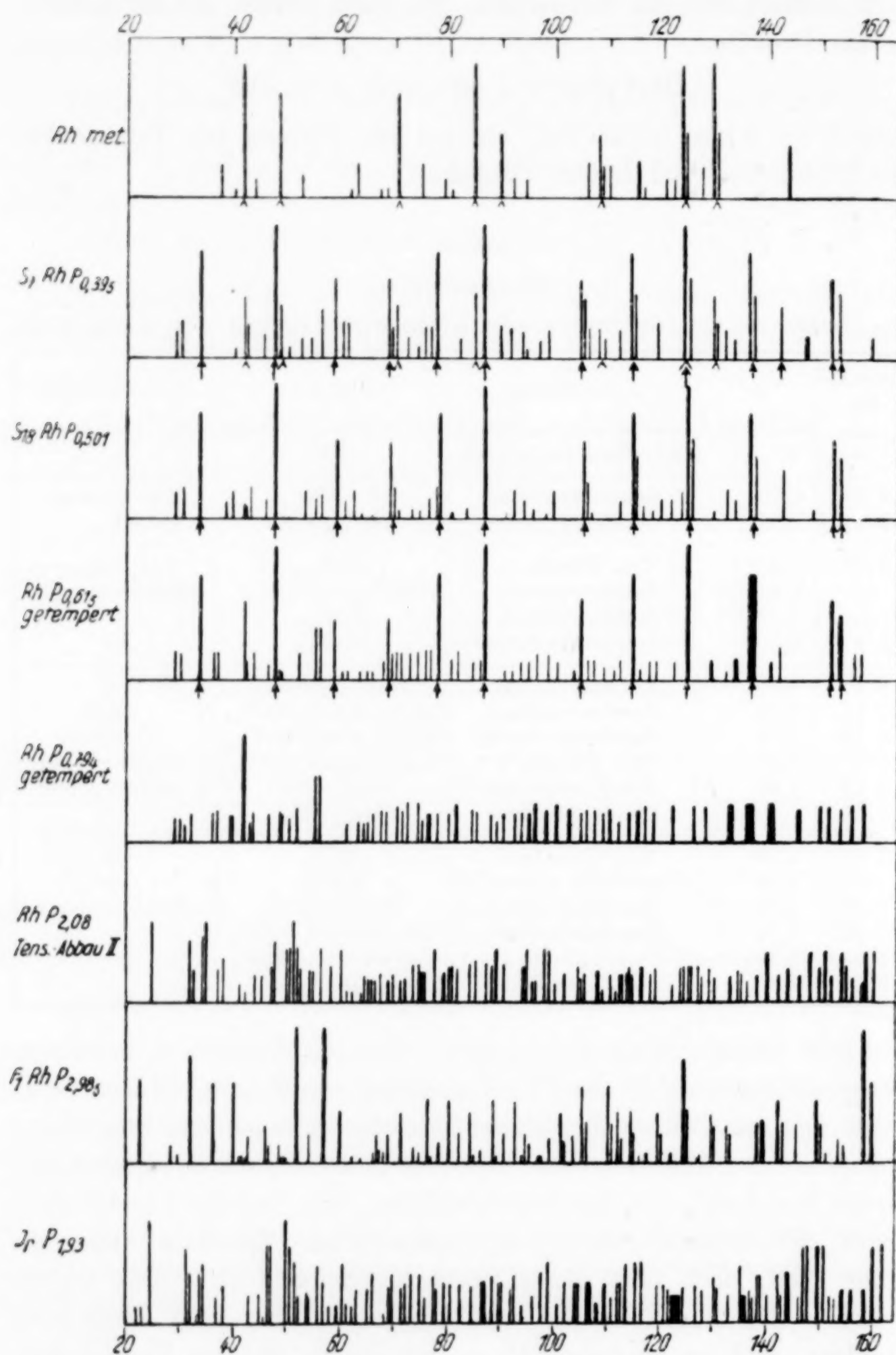


Abb. 2. Röntgenbilder zum System Rh/P.

Die stärksten Linien im Bilde metallischen Rhodiums sind mit \wedge bezeichnet,
die im Bilde des Halbphosphids $\text{RhP}_{0.5}$ mit \uparrow

graphisch läßt dieses Zweiphasensystem keine bequeme Erkundung zu, weil das Bild des RhP_2 äußerst linienreich ist und auch das des Triphosphids, wenn auch einfacher als jenes, doch noch recht zahlreiche Linien aufweist. Eine Strukturaufklärung des Diphosphids blieb eben wegen dieses komplizierten Bildes zunächst außer Betracht; aber der Vergleich der Bilder von RhP_2 und IrP_2 ¹⁾ zeigt in Abb. 2 die Strukturverwandtschaft dieser homologen Stoffe.

Im Gebiete zwischen $n = 0,5$ und $n = 2$ wurden mehrere Röntgenaufnahmen gemacht, u. a. weil es galt, das Bestehen eines Stoffes

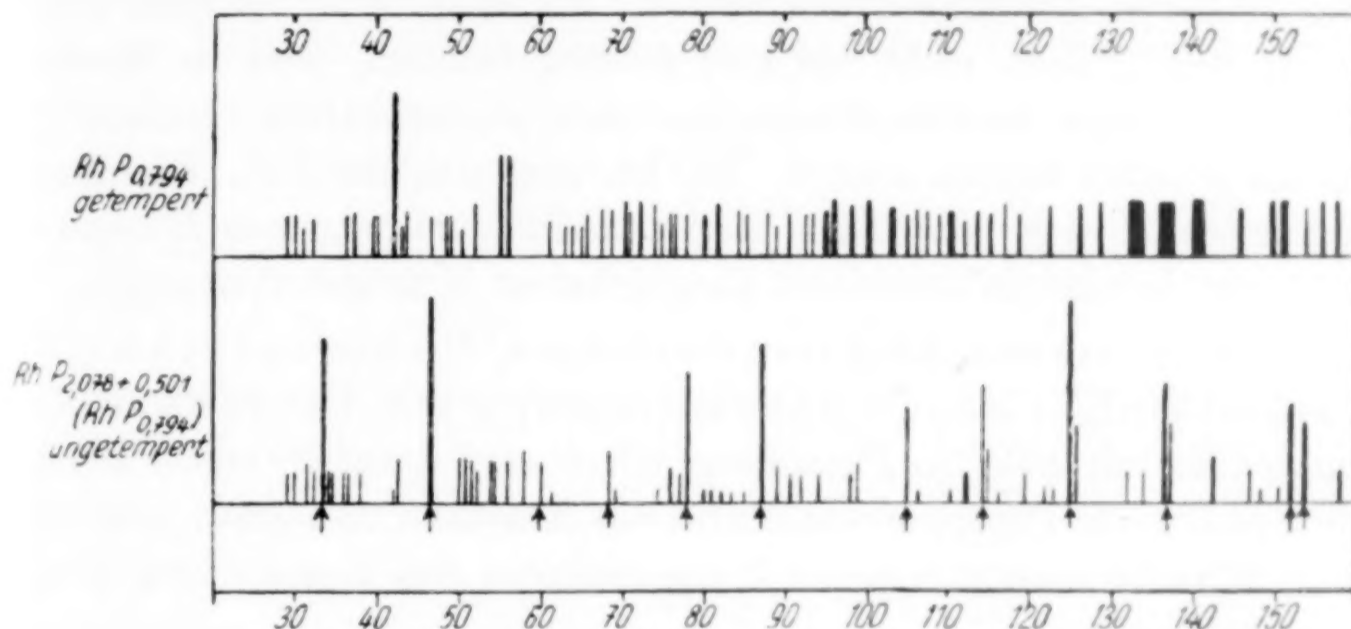


Abb. 3. Zum Existenznachweis der Verbindung bei $\text{RhP}_{0.8}$;

Bild einer Mischung von RhP_2 und $\text{RhP}_{0.5}$ (unten);

Bild der hieraus durch Tempern erhaltenen Verbindung (oben);

↑ Stärkste $\text{RhP}_{0.5}$ -Linien

bei $n = 0,8$ nachzuprüfen. Zunächst zeigte das Bild des Präparates mit $n = 0,61_5$ das Auftreten von $\text{RhP}_{0.8}$ -Linien. Somit ist das Homogenitätsgebiet des Rhodiumhalbphosphids eng, ebenso wie das bei RhP_2 und RhP_3 der Fall ist. Unsere Stoffe können sämtlich als Verbindungen im eigentlichen Sinne angesprochen werden. Das Bild von $\text{RhP}_{0.8}$ ist zwar recht linienreich, Mischungen von $\text{RhP}_{0.8}$ und RhP_2 lassen sich somit schwer entwirren; nach dem tensionsanalytischen Befund haben wir dort ein Zweiphasengebiet. Aber man findet im $\text{RhP}_{0.8}$ -Bild eine sehr starke Linie bei 42 mm der Zeichnungsskala und eine charakteristische starke Doppellinie bei 55 und 56 mm der Skala, an denen man auch in Mischbildern das Auftreten dieses Phosphids erkennen kann. Diese Linien sind im

¹⁾ Mit Cu_K -Strahlung aufgenommen; das IrP_2 -Bild in Z. anorg. allg. Chem. 243 (1940), 302, ist mit Co_K -Strahlung hergestellt.

Bilde $n = 0,61_5$ deutlich zu sehen und auch im Bilde $n = 1,00$. Einen bündigen röntgenographischen Beweis dafür, daß bei $\text{RhP}_{0,8}$ eine Verbindung und nicht eine Mischung von $\text{RhP}_{0,5}$ und RhP_2 vorliegt, lieferte schließlich ein Sonderversuch, bei dem zunächst ein solches Gemisch mit der Durchschnittszusammensetzung $n = 0,79_4$ ungetempert röntgenographiert wurde; Abb. 3 zeigt das Nebeneinander der überwiegenden starken $\text{RhP}_{0,5}$ -Linien und der RhP_2 -Linien. Die Mischung wurde dann 70 Std. bei $800\text{--}900^\circ$ getempert und ergab nun das $\text{RhP}_{0,8}$ -Bild rein und völlig übereinstimmend mit den früheren Aufnahmen des Stoffes. Es kann sich bei dem Präparat $\text{RhP}_{0,8}$ auch nicht um eine Lösung handeln, weil in diesem Falle die Linien des Hauptlösungspartners, gegebenenfalls verschoben, hätten erhalten bleiben müssen. Das war aber nicht der Fall. Hiernach kennzeichnet sich unser Stoff als Verbindung mit eigenem Röntgenbild und keinesfalls besonders ausgedehntem Homogenitätsbereich.

§ 4. Aussehen, Reaktionsvermögen, Dichte und Schmelzbarkeit einiger Rhodiumphosphidpräparate. Unsere Rhodiumphosphide mit höheren Phosphorgehalten sind grauschwarze Pulver; mit sinkendem Phosphorgehalt wird das Aussehen rein grau; schließlich herrscht unterhalb $n = 0,5$ das Hellgrau des metallischen Rhodiumpulvers vor.

Zur Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien wurden die Präparate S 18 ($\text{RhP}_{0,5}$), S 5 (etwa RhP_2) und F 2 (etwa RhP_3) gewählt. Heiße Salzsäure und heiße Natronlauge wirkten nicht ein; ebensowenig wirkte Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd. In der Kälte blieben auch die in der nachstehenden Zusammenstellung genannten Säuren ohne Einwirkung. In der Hitze bot sich die folgende Abstufung der Einwirkung:

	Heiße konz. HNO_3	Konz. H_2SO_4 siedend	Warmes Königswasser
$\text{RhP}_{0,501}$. .	sehr gering	stark; Lösung rötlich	gering
$\text{RhP}_{2,02_4}$. .	stark; Lösung bräunlich	sehr stark; Lösung dunkelrot	sehr stark; Lösung rot
$\text{RhP}_{2,85_9}$. .	stark; Lösung bräunlich	sehr stark; Lösung dunkelrot	sehr stark; Lösung dunkelrot

Hiernach nimmt die Resistenz der Phosphide mit wachsendem Phosphorgehalte ab. Am lebhaftesten wirkte heiße Schwefelsäure ein; indessen blieb auch hier bei unseren Reagenzglasversuchen immer ein Rest Substanz ungelöst, schwarz zurück.

Dichten, Molvolumina und Phosphorinkremente sind in Tabelle 5 gegeben. Die umrahmten Werte sind die auf stöchiometrische Zusammensetzung angeglichenen Molvolumina und die entsprechenden Inkremente. Bei RhP_2 und RhP_3 ist der Normalinkrementwert 10 erreicht; bei dem niedrigsten Phosphid liegt er wie häufig etwas tiefer. Das Röntgenmolvolumen von Rh_2P ist nach M. ZUMBUSCH 25,3; unser Pyknometerwert ist um 2—3% größer, wie das meistens der Fall ist.

Einige Orientierungsversuche über die Schmelzbarkeit von Rhodiumphosphidpräparaten mit niederem Phosphorgehalte wurden in der bei den Iridiumphosphiden benutzten Versuchsanordnung¹⁾

Tabelle 5
Dichten und Molvolumina

Journal-Nr.	n	$d_{25/4^\circ}$	Molvolumen	MV für die Formelgewichte inter- bzw. extrapoliert	P-Inkrement ber. mit $\text{Rh} = 8,3$
S 18	0,501	9,13	13,0	Rh_2P 26,0	9,4
S 5	2,02 ₄	5,88	28,1 ₅	RhP_2 28,0	9,9
F 2	2,85 ₉	5,16	37,1	RhP_3 38,6	10,1

ausgeführt. Der Schmelzpunkt des Rhodiumhalbphosphids liegt danach wenig über 1500°. Zwischen diesem und dem Schmelzpunkt metallischen Rhodiums wurde eine Schmelzpunktsabnahme sichergestellt:

n	Ungefäher Schmelzpunkt
0	1966° (Literaturwert)
0,33	etwa 1300°
0,41	etwa 1400°
0,50	wenig > 1500°

Sehr charakteristisch verhielt sich ein Präparat mit $n = 0,23$. Man erhitzte es bis 1450° und fand nach dem Erkalten eine metallisch glänzende Kugel, die laut Phosphorbestimmung die Zusammensetzung $\text{RhP}_{0,33}$ besaß. Unter der Kugel fand sich lose zusammenhängendes hellgraues Rhodiumpulver. Offenbar war eine Entmischung eingetreten in das schwerere Rhodiummetall und ein leichteres und leichter schmelzbares Eutektikum $\text{Rh}/\text{Rh}_2\text{P}$. Die Schmelzpunkts-

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 304.

beurteilung ergab für diese Kugel den in der Zusammenstellung genannten Wert von etwa 1300° . Die Schmelzpunktsdepression, die Rhodium durch Phosphor erfährt, beträgt danach rund 670° . Präparate mit n zwischen 0,5 und 0,8 gaben bei unseren Schmelzversuchen nicht viel Charakteristisches; die Temperaturen sichtbaren Schmelzens lagen ohne wesentlichen Unterschied wenig unterhalb 1400° . Sämtliche Schmelzen zeigten mehr oder weniger starke Unterkühlungen, wenn man sie schnell aus dem Ofen entfernte; es machte sich das in dem bei den Iridiumphosphiden geschilderten „Blinkeffekt“ kenntlich.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1940.

Versuche zur Elektrolyse kohlenoxydhaltiger Cuprosalzlösungen

Von HEINZ MÖLLER und KURT LESCHEWSKI

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit Elektrolysen von kohlenoxydhaltigen Cuprosalzlösungen ausgeführt und der Verlauf der dabei stattfindenden Kohlenoxydabscheidung bestimmt.

Versuchsanordnung: Wegen der Empfindlichkeit der Cuprosalzlösungen gegen Sauerstoff ging die Elektrolyse unter völligem Luftabschluß vor sich. Die Apparatur war in ihrem Aufbau dem HOFFMANN'schen Wasserzersetzungsgapparat ähnlich. Sie bestand im wesentlichen aus einem weiten U-Rohr, an dessen Krümmung ein dritter engerer Schenkel angesetzt war; dieser trug am oberen Ende ein nach unten gebogenes Rohr mit einer Kugel, an die sich ein mit Sperrflüssigkeit gefülltes Niveaugefäß anschloß. Diese Einrichtung verhinderte den Luftzutritt und diente zum Ausgleich von Druckdifferenzen. Die beiden weiten Schenkel des U-Rohres waren mit Gummistopfen verschlossen, durch die Elektroden und Gasauslässe geführt waren. Auf der Kathodenseite war ein Diaphragma aus Jenaer Glas (Porenweite 0) eingeschmolzen, um während der Elektrolyse herabfallende Kupferabscheidungen abzufangen. An der tiefsten Stelle des U-Rohres war zur Einfüllung des Elektrolyten ein Hahn angeordnet. In die Absperrvorrichtung war ein Dreiweghahn geschaltet, durch den vor dem Versuch die leere Apparatur mit Stickstoff durchspült wurde. Zu Beginn des Versuches waren die weiten Schenkel des U-Rohres vollständig mit Elektrolytflüssigkeit gefüllt. Während der Elektrolyse wurde die Apparatur mit fließendem Wasser auf 19° C gehalten, um thermische Störungen auszuschalten. In Abhängigkeit von der durchgeschickten Elektrizitätsmenge wurde der Verlauf der Gasbildung an beiden Elektroden verfolgt und die Zusammensetzung der Gasgemische laufend durch Analysen bestimmt.

Elektrolyse ammoniakalischer, kohlenoxydhaltiger Cuprosalzlösungen: In ammoniakalischen Cuprosalzlösungen liegt das Kupfer in kationischer Form vor. Nach BJERRUM¹⁾ enthalten die Lösungen je nach der Ammoniakkonzentration Cupromonoammin- bzw. Cuprodiammin-Ionen. Im Handbuch von GMELIN-KRAUT²⁾ findet sich die Angabe, daß bei der Elektrolyse von Cuproamminsalzlösungen die eine Hälfte des Kupfers als Metall gefällt, die andere in Cupriion überführt wird.

Für sämtliche Versuche mit ammoniakalischen Lösungen kamen blanke Platinblechelektroden (mit je 9,25 cm² Oberfläche) zur Verwendung. Die untersuchten Lösungen waren stark ammoniakalisch (12,5% Gesamt-NH₃) und hatten deshalb nur eine geringe Leitfähigkeit. Durch Kohlenoxydaufnahme wurde diese noch um einige Prozent verringert. Um eine genügend hohe Stromstärke zu erzielen, bzw. die Versuchsdauer nicht zu sehr auszudehnen, wurde mit relativ hohen Spannungen elektrolysiert. Infolgedessen fand nebenher auch eine Elektrolyse der Ammonsalzlösung bzw. der Ammoniaklösung unter kathodischer Wasserstoffabscheidung statt. Zur Untersuchung kamen ammoniakalische Lösungen von Cuprooxyd (93 mg Cu/100 cm³) ohne und mit Kohlenoxydgehalt, ferner kohlenoxydhaltige Cuproammincarbonat- (624 mg Cu/100 cm³) und -nitrat-(1365 mg Cu/100 cm³)-lösungen. Das Kupfer schied sich aus sämtlichen ammoniakalischen Lösungen in Form eines Metallbaumes ab, der bestrebt war, nach der Anodenseite hin zu wachsen und abzufallen. Mit Hilfe des Diaphragmas wurde es überhaupt erst möglich, diese Störung zu beheben und die Versuche über mehrere Stunden hin ungestört durchzuführen. Die Anodenflüssigkeit wurde durch Bildung von Cupriamminsalz blau gefärbt. Bei der Elektrolyse von kohlenoxydfreier Cuprooxyd-Ammoniaklösung nahm die Gasentwicklung in Abhängigkeit von den durchgegangenen Elektrizitätsmengen einen linearen Verlauf. Das Volumen des Kathodengases verhielt sich zu dem des Anodengases wie 1,95:1. Das Kathodengas bestand aus Wasserstoff mit wenig Ammoniakgas. Das Anodengas enthielt aber keinen Sauerstoff, sondern bestand aus reinem Stickstoff, der durch Oxydation von Ammoniak entstanden war. Eine gleiche Gasentwicklung ist auch bei der Elektro-

¹⁾ J. BJERRUM, Kong. dansk. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. **12** (1934) Nr. 15.

²⁾ GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., V. 1, (1909), 922; LE SUEUR, A. P. 755302 (1899).

lyse von einfachem Ammoniakwasser zu beobachten; die Bildung des Stickstoffs an der Anode erfolgt über komplizierte Zwischenreaktionen¹⁾. — Bei der Elektrolyse kohlenoxydhaltiger Cuproamminsalzlösungen nahm die Gasentwicklung an beiden Elektroden über längere Zeit ebenfalls einen linearen Verlauf. Das Verhältnis der Volumina von Kathodengas und Anodengas war größer als 2:1. Das Kohlenoxyd wurde gasförmig im wesentlichen nur an der Kathode abgeschieden. Bei kohlenoxydreichen Lösungen bestand das Kathodengas anfangs aus fast reinem Kohlenoxyd; erst im weiteren Verlauf wurde auch Wasserstoff mit abgeschieden. Das Anodengas bestand in der Hauptsache aus Stickstoff und enthielt nur ganz geringe Mengen an Kohlenoxyd. An der Anode wurde ein geringer Teil des an Cuprosalz gebundenen Kohlenoxyds durch Sekundärreaktionen zu Kohlendioxyd oxydiert, das als Ammoncarbonat in Lösung blieb. So wurden aus einer Cuproamminnitratlösung (1365 mg Cu/100 cm³), die zu 66 %²⁾ mit Kohlenoxyd gesättigt war, bei der Elektrolyse (39—50 V; 233—217 mA) nach Durchgang von 26 % der zur Abscheidung des gesamten vorhandenen 1-wertigen Kupfers notwendigen Elektrizitätsmenge 17 % des in der Elektrolytflüssigkeit ursprünglich vorhandenen Kohlenoxyds an der Kathode gasförmig entwickelt. Die nach Ende des Versuchs in der Lösung befindliche Carbonatmenge entsprach nur etwa 12 % der an der Kathode abgeschiedenen Kohlenoxydmenge.

Bei den Versuchen mit geringer Kupferkonzentration verursachte die anodische Oxydation stärkere Störungen. Die anodische Oxydation des Kohlenoxyds verläuft zum großen Teil unter Mitwirkung des an der Anode primär gebildeten Cuprisalzes. Die kohlenoxydhaltige Cuprosalzlösung wird durch das gebildete Cuprisalz oxydiert nach: $4\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{CO} = 3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ ³⁾. Diese Umsetzung verläuft ziemlich langsam und tritt daher erst bei länger fortgesetzter Elektrolyse in Erscheinung. Die geringe Geschwindigkeit dieser Reaktion erklärt auch das Freiwerden geringer Mengen Kohlenoxyd an der Anode: Die noch in der Anodenflüssigkeit befindliche Cuprosalzkohlenoxydverbindung wurde unter Bildung von 2-wertigem Kupfer oxydiert, das Kohlenoxyd nicht mehr fest binden kann. So wurde das Kohlenoxyd in Freiheit gesetzt, bevor es durch das Cuprisalz zu Kohlendioxyd bzw. Carbonat oxydiert werden konnte.

¹⁾ GMELIN, 8. Aufl. Band Ammonium (1936), 69.

²⁾ 1 Mol CO auf 1 Atom Cu entspricht 100 % CO-Sättigung.

³⁾ H. MÖLLER u. K. LESCHEWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1940), 330.

Elektrolyse salzsaurer, kohlenoxydhaltiger Cuprochloridlösungen: In salzsaurer Cuprochloridlösung ist das Kupfer z. T. in einem anionischen Komplex, der Cuprochloridchlorwasserstoffsäure, gebunden. Die kohlenoxydhaltige Lösung enthält die Verbindung $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Salzsaurer Cuprochloridlösungen leiten den elektrischen Strom gut; durch Aufnahme von Kohlenoxyd wird die Leitfähigkeit kaum merklich verändert. Für sämtliche Versuche kam eine an Cuprochlorid 0,1-molare Lösung in 20%iger Salzsäure zur Anwendung. Bei der Durchführung der Versuche bereitete das Elektrodenmaterial Schwierigkeiten. Zunächst wurden Elektroden aus Magnetit²⁾ benutzt, da dieser als einziges einwandfrei chlorbeständiges Material gilt. Es zeigte sich aber, daß unter den angewendeten Bedingungen Magnetit als Kathodenmaterial nicht geeignet war. Die Magnetitkathode wurde während der Elektrolyse stark angegriffen; der Angriff ging so vor sich, daß Reduktion des Fe_3O_4 zu metallischem Eisen eintrat, das sich in der starken Salzsäure des Elektrolyten teilweise löste³⁾. — Bei der Elektrolyse der kohlenoxydfreien Lösung setzte sofort Abscheidung von Kupferkristallen und Wasserstoffentwicklung an der Kathode ein; an der Anode färbte sich die Lösung unter Bildung von Cuprichlorid grün, ohne daß zunächst Gas entwickelt wurde. — Eine zu 70% mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung wurde (unter Verwendung von Magnetitelektroden) bei 6,6 V mit 325—320 mA 200 Minuten lang elektrolysiert. Dabei trat an beiden Elektroden Gasentwicklung auf, und zwar stärker an der Anode. Der Verlauf war anfangs linear, flachte sich aber später an der Anode stark ab. Das Anodengas bestand anfangs fast nur aus Kohlenoxyd; erst zu Versuchsende kam etwas Chlor dazu. Das Kathodengas enthielt zu Anfang 70% Kohlenoxyd neben Wasserstoff; der Kohlenoxydgehalt nahm im weiteren Versuchsverlauf ständig ab. Während des ganzen Versuchs waren 72,5% von der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Kohlenoxydmenge gasförmig abgeschieden worden; diese verteilten sich zu 27% auf die Kathode und zu 73% auf die Anode.

Bei weiteren Versuchen mit 2 Magnetitelektroden wurde die kohlenoxydhaltige Lösung mit allmählich gesteigerter Spannung elek-

¹⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. **359** (1908), 100.

²⁾ Zylindrische Stäbe von 1 cm Durchmesser. Die zur Wirkung kommende Oberfläche betrug je Elektrode ca. 33 cm².

³⁾ Über kathodische Reduktion von Magnetit in Lauge vgl. E. RENSCHLER, Diss. Stuttgart (1911).

trolysiert. Dabei trat z. B. bei einer Anfangsspannung von 1,72 V nur an der Anode Gasentwicklung auf; diese verlief anfangs linear und hörte allmählich wieder auf; das Gas bestand aus reinem Kohlenoxyd. An der Kathode trat weder sichtbare Kupferabscheidung noch Gasentwicklung auf. Wurde die Spannung auf 3,9 V erhöht, so trat an der Kathode Kupferabscheidung (in kleinen Kristallen) ein. Das sich jetzt entwickelnde Kathodengas bestand zu 85% aus Kohlenoxyd, der Rest war Wasserstoff. An der Anode wurden jetzt nur wenige Kubikzentimeter Gas entwickelt. Wurde die Spannung auf 7,8 V erhöht, so ging die Gasentwicklung an der Kathode weiter mit einem Kohlenoxydgehalt von 25%. Das an der Anode jetzt rascher gebildete Gas bestand fast nur aus Chlor mit ganz wenig Kohlenoxyd. Die nach Ende des Versuchs gasförmig abgeschiedene Kohlenoxydmenge betrug 62% des in der Lösung vorhandenen (33% CO Sättigung); diese verteilte sich zu 32% auf die Kathode und zu 68% auf die Anode. — Die Eigenart des Verlaufs der Gasentwicklung bei diesem Versuch ist zum Teil auf die Unbeständigkeit und Mitreaktion der Magnetitkathode zurückzuführen. Diese wurde stark angegriffen; in Lösung befand sich viel Eisen (rd. 2 g Fe in 330 cm³ Flüssigkeit).

Um die durch die Mitreaktion der Magnetitkathode hervorgerufenen Störungen auszuschalten, wurde in einem weiteren Versuch eine Kohlekathode verwendet (Bogenlampenkohle) und Magnetit nur als Anode beibehalten. Der Versuch konnte durchgehend mit niedriger Spannung (1,95–2 V) ausgeführt werden. An der Kathode trat sofort nach Einschalten des Stromes Kupferabscheidung in Form eines gleichmäßigen und fest haftenden Überzuges auf. Gleichzeitig setzte an der Kathode lebhafte Gasentwicklung ein. Das Gas enthielt anfangs 86% Kohlenoxyd, später immer weniger und bestand schließlich nur noch aus reinem Wasserstoff. An der Anode trat zuerst nur geringe Gasentwicklung ein, die sich im weiteren Verlauf bedeutend steigerte, um dann linear fortzuschreiten. Das Anodengas bestand aus reinem Kohlenoxyd. Wegen der geringen Stromstärke (45–17 mA) wurde der Versuch nicht so lange durchgeführt, wie zur Abscheidung des ganzen Cuprokupfers notwendig gewesen wäre. Von dem gesamten, ursprünglich in der Lösung enthaltenen Kohlenoxyd (CO-Sättigung = 49%) wurden während des Versuchs etwa 43% gasförmig abgeschieden; hiervon waren 61% an der Anode und 39% an der Kathode frei geworden. Die Lösung enthielt nur sehr wenig Eisen.

Sekundärreaktionen mit Kohlenoxyd traten bei der Elektrolyse der salzsauren Lösung nicht ein. Gasanalysen ergaben, daß unter den angewendeten Versuchsbedingungen keine merkliche Bildung von Phosgen aus Chlor und Kohlenoxyd stattfindet.

Die beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß die Vorgänge bei der Elektrolyse kohlenoxydhaltiger Cuprosalzlösungen kompliziert sind. Eine endgültige Klärung ist erst durch Überführungsmessungen zu erwarten, für welche die hier beschriebene Apparatur nicht ausreichte; diese Messungen können erst später zur Ausführung kommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Hergabe von Mitteln und Apparaten.

Berlin-Charlottenburg, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1940.

Die chemische Dissoziation des Sauerstoffes

[Entgegnung an Herrn RIESENFELD¹⁾]

Von H. VON WARTENBERG

Herr RIESENFELD hält an seiner Ansicht²⁾ fest, daß die von ihm von 650° C an in strömendem O₂ gefundenen O₃-Mengen sich „zwanglos“ erklären ließen dadurch, daß O₃ in die Gleichgewichtskonzentration etwa 10 000-mal übertreffender Konzentration an der Wand durch „Grenzflächenwirkung“ entsteht³⁾, adsorbiert und vom vorbeiströmenden O₂ abgestreift würde. Die gegenüber den Berechnungen Herr HARTECKS⁴⁾ und den Beobachtungen von mir⁵⁾ seinerzeit von Herrn R. viel zu groß gefundenen O₃-Konzentrationen schob ich auf die „undefinierten“ Temperaturmessungen seiner Versuchsanordnung. Er maß mit einem Wannerpyrometer die Helligkeiten einer mit Pt-Draht elektrisch oder mit einem Gebläse erhitzten Quarzkapillare. Die wahren Temperaturen liegen hierbei mehrere Hundert Grad über den gemessenen Scheintemperaturen, da Quarz durchsichtig ist. In der Tat fanden z. B. HENNING und HEUSE⁶⁾, daß ein in einer Bunsenflamme erhitzter Saphir nur 700° C heiß schien bei einer wahren Temperatur von 1100° C. Bei der elektrisch geheizten Kapillare war teils diese, teils der Draht der Strahler, der im Wannerpyrometer nicht abgebildet wird. Da die Hitze eine genügende Annäherung des Pyrometers an die Kapillare verbot, füllte ferner, was noch entscheidender ist, der 1 mm dicke Strahler sicher den Spalt des Wanner nicht aus. Von einer in

¹⁾ E. H. RIESENFELD, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 47.

²⁾ E. H. RIESENFELD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31** (1925), 435.

³⁾ Die als Energiequelle doch wohl allein in Frage kommende Adsorptionsenergie von O₃ an SiO₂ beträgt nach A. MAGNUS u. K. GRÄHTING [Z. phys. Chem. A. **145** (1929) 27] bei -60° C nur 6 kcal! Benötigt werden 35 kcal pro O₃.

⁴⁾ P. HARTECK, Z. phys. Chem. Abt. B. **17** (1932), 120.

⁵⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 299.

⁶⁾ F. HENNING u. W. HEUSE, Z. Physik **20** (1923), 132.

solchen Fällen üblichen Zwischenschaltung einer Linse und Um-eichung des Wanner ist nichts erwähnt. Beide Umstände wirken in demselben Sinne, daß die wahre Temperatur des O_2 mehrere Hundert Grad höher gewesen sein kann und damit auch die Zahlen des Herrn R. in die aus der O_2 -Dissoziation vorauszusagende Größenordnung kommen.

Der Sicherheit halber habe ich aber die Versuche des Herrn R. mit allen wesentlichen Bedingungen wiederholt, nur mit besserer Temperaturdefinition. Dazu wurde auf ein $15 \times 2,7$ mm großes Porzellanröhrchen 0,2 mm Pt-Draht dicht aufgewickelt und mit etwas Porzellanmasse festgeklebt. Durch dieses elektrische Öfchen (ebenso lang wie die Erhitzungsstellen bei Herrn R.) ragte eine dünnwandige 1,1 mm weite Quarzkapillare und ein 0,3 mm dickes Thermoelement. Beide berührten die glühende Wand des Öfchens. Nun wurde über einen Strömungsmesser getrockneter Bombensauerstoff mit Gasgeschwindigkeiten von 5—12 lit/st durchgeleitet, der am mit nassem Filtrierpapier gekühlten Ende der Kapillaren in KJ-Lösung perlte. Trotzdem Gasmengen von 5—10 Liter durchströmten, war aber bei 800° , 1000° und 1100° keine erkennbare Bläuung der KJ-Stärke-lösung zu bemerken, obgleich durch Eichung mit passend verdünnter H_2O_2 -Lösung festgestellt wurde, daß noch 10^{-6} g aktiver O sich bemerkbar gemacht hätten. Erst bei 1150° fand ich O-Mengen, die $5 \cdot 10^{-7}$ atm p_{O_3} entsprachen, also etwas unter der nach dem $2O/O_2$ -Gleichgewicht zu erwartenden Menge. Die Resultate von Herrn R. sind also bei richtiger Temperaturmessung nicht wiederholbar, die Ursache des Irrtums scheint klar, die Hypothese einer Ozonbildung durch „Grenzflächenwirkung“ also überflüssig.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1940.